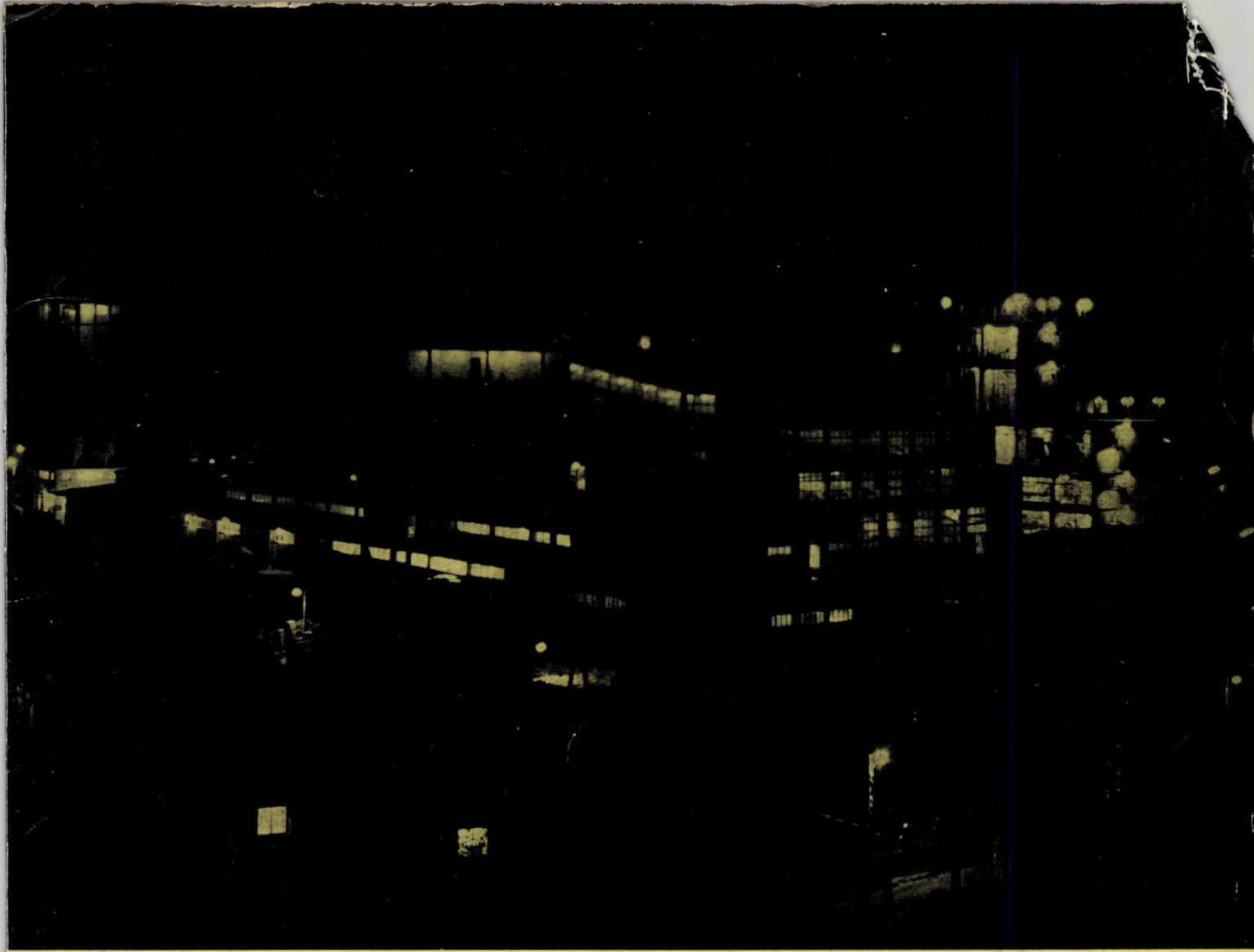
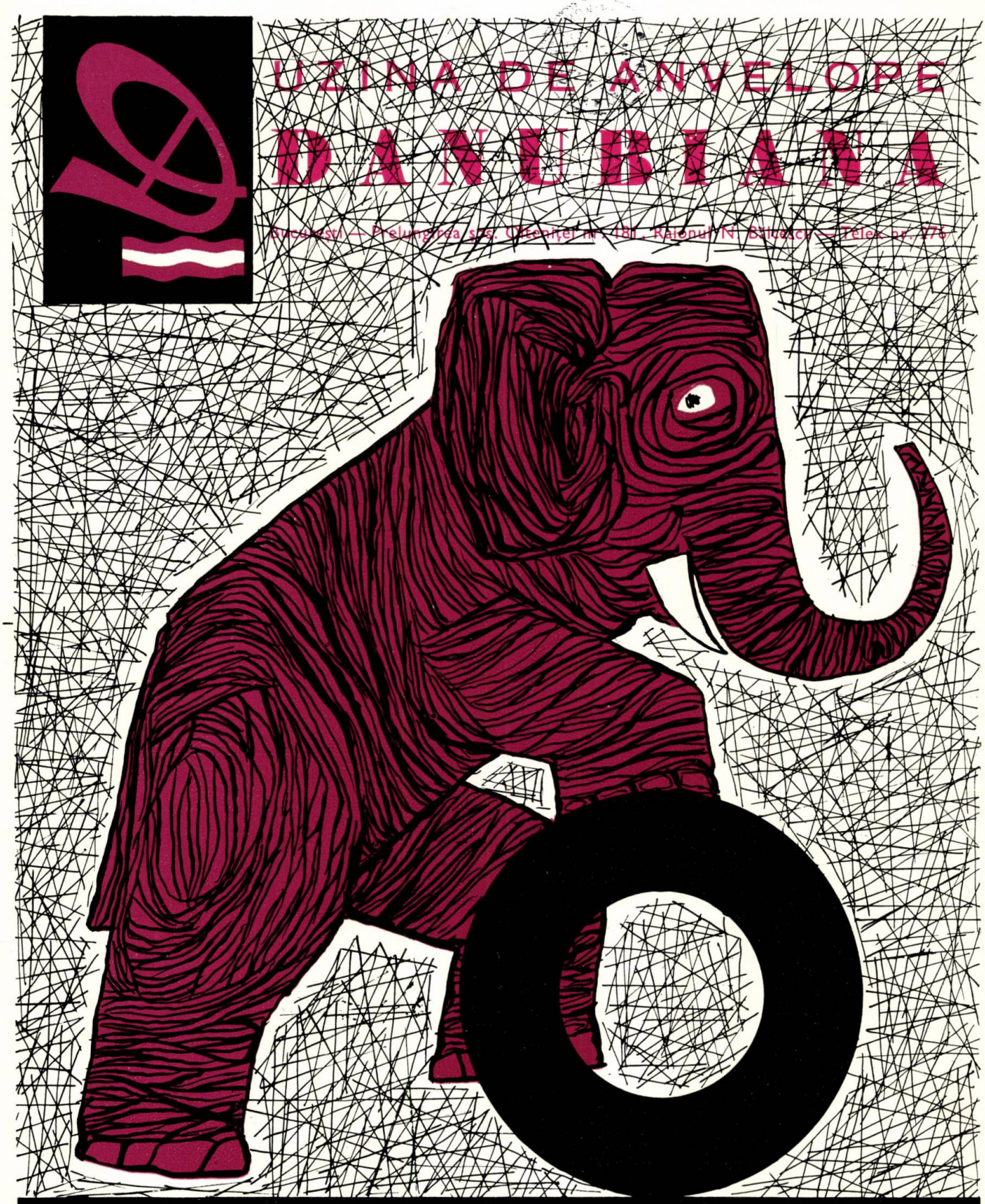


REVISTA DE CHIMIE

IULIE 1966 7 BUCUREȘTI

Vol. 17, p. 391—454 ROMÂNIA


UZINA DE ANVELOPE
DANUBIANA
Bucureşti — Prelungirea şos. Olteniţei nr. 481, Raionul N. Bălcescu — Telex nr. 276

ANVELOPE
ŞI CAMERE
DE AER

PENTRU

AUTOCAMIOANE — AUTOBUZE — TROLEIBUZE — TRACTOARE

E 1446

OPSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1833

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * *	391—394	Un vast program al construcției socialiste în patria noastră — planul cincinal 1966—1970
G. FRUMOSU, I. T. SEGĂRCEANU și E. BALAIEȘ	395—399	Unele probleme ale cementării indiului pe plăci de aluminiu din soluții clorhidrice
I. T. RODEANU	400—405	Aspecte și considerații noi legate de consumul de energie în electroliza clorurii de sodiu
J. HERȘCOVICI, E. MEROIU, M. SMORJEVSCHI și D. SIRETEANU	406—410	Obținerea alilsulfonatului de sodiu
I. J. VASILESCU	411—413	Sinteza radiochimică a coloranților
I. GRIGORIU	414—418	Folosirea metodei drumului critic la planificarea și urmărirea investițiilor în industria chimică
AL. GH. IONESCU	419—424	Suporți cu activitate redusă în cromatografia gaz-lichid
V. VÎTCA, M. ZAHARIA și J. YOHAN	425—429	Aplicarea metodei cromatografice pe strat subțire la studiul reacției de alchilare a fenolilor substituiți cu butene. Nota II
I. AL. CRIȘAN și ST. TALOESCU	430—431	Analiza complexonometrică a unui minereu de mangan
T. LÁSZLÓ	432—433	Metodă conductometrică pentru determinarea rapidă a concentrației soluțiilor diluate de electroliți
SCURTE COMUNICĂRI		
I. GRECU și E. CUREA	434	Combinații complexe ale dihidrazinoftalazinei. V. Aplicații analitice ale tiocianatului de dihidrazinoftalazin-cupru. II
F. NEUHAUS și I. TEMMER	434—435	Acizi grași ciclizați
G. BALICA, M. MARGINĂ și L. LIPCOVSKI	435—436	Contribuții noi la dozarea rapidă și precisă a complexonului III (Trilon B)
D. MARCUS	436—437	Cercetări cu privire la noi căi de extracție a platinei din catalizatori uzați
PROTECȚIA MUNCII		
A. DENEȘ și ST. M. DOGARU	437—440	Protecția muncii la fabricarea și folosirea insecticidelor organofosforice
CRONICĂ	441	
DOCUMENTARE	443—451	
INFORMAȚII ECONOMICE	451—453	
CĂRȚI NOI	453—454	

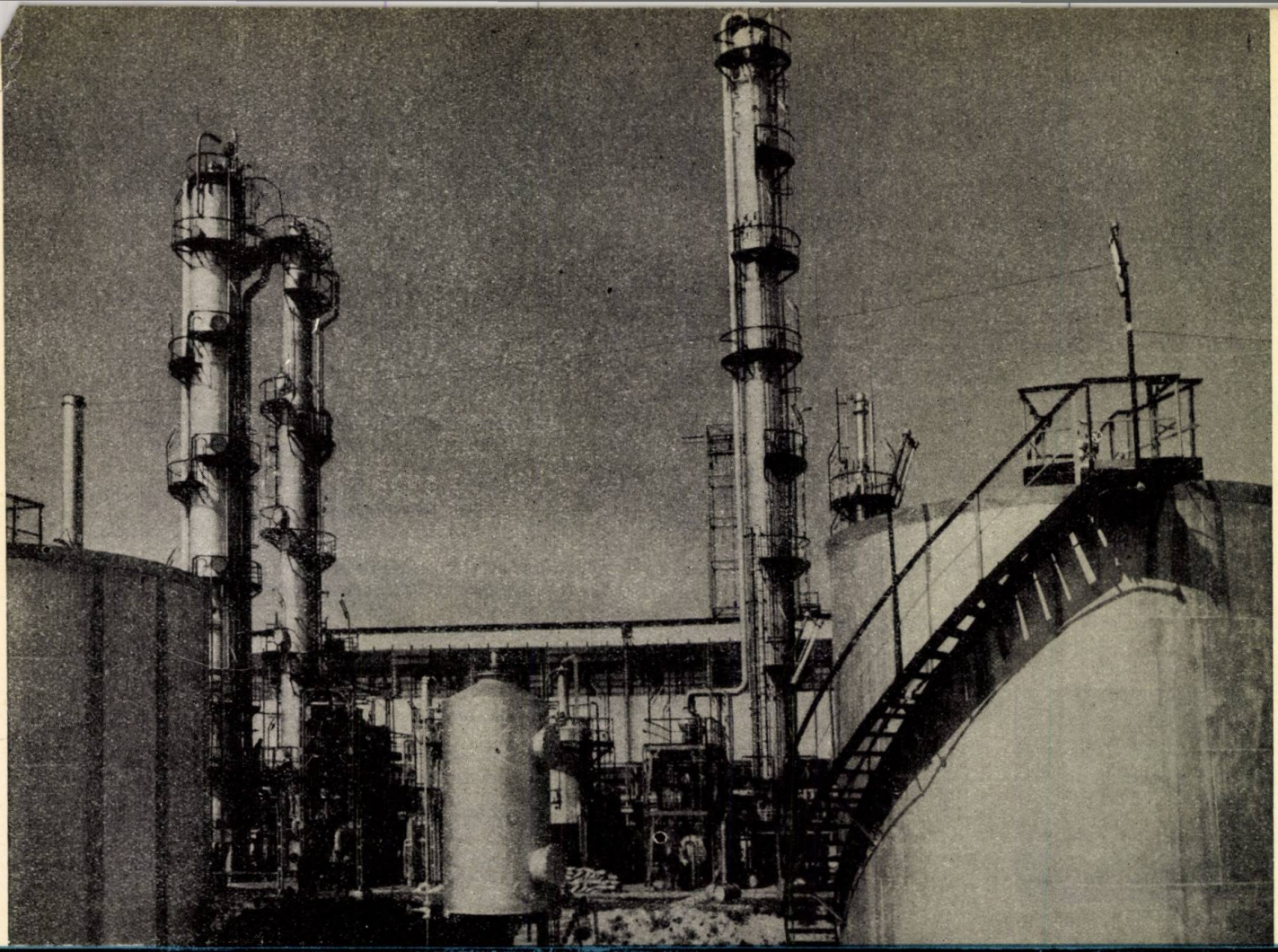
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă Uzina de detergenți-Ploiești, noaptea.

Our frontcover shows the Ploiești Detergent Works, by night

На первой обложке: Завод моющих веществ в г. Плоешти, ночной вид.



Combinatul chimic VICTORIA

ORAȘUL VICTORIA ● RAIONUL FĂGĂRAȘ ● REGIUNEA BRAȘOV

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

LIVREAZĂ

Amoniac ◆ Uree ◆ Acid azotic 98% ◆ Hidrat și sulfat de hidrazină ◆ Acid sulfuric — tehnic, — fumans (oleum), — de acumulatori ◆ Sulfit de sodiu tehnic și fotografic ◆ Formaldehidă tehnică 29 și 37% ◆ Hexametilentetraamină tehnică și farmaceutică ◆ Adezivi ureo-formaldehidici pentru industria lemnului ◆ Schimbători de ioni — ioniți puternic acizi — CS—1, CS—2 ◆ Nitroceluloză — pigmentată pentru lacuri, — plastifiată pentru lacuri (E 620, E 500), — albită pentru celuloid, — alcolizată pentru lacuri (E 510, E 620, E 730, E 950, E 1440) ◆ Ampora ◆ Rășini ureo-și melamino-formaldehidice ◆ Metanol de sinteză ◆ Carbonat de amoniu tehnic și alimentar ◆ Bicarbonat de amoniu.

Contents

* * *,

An extensive program of socialist construction in our country. The five-year plan 1966 – 1970 391

G. FRUMOSU, T. SEGĂRCEANU and E. BALAIEŞ,

Some problems of indium cementation on aluminium plates in hydrochloric solutions 395

T. RODEANU,

Some new aspects and considerations concerning the power consumption in the electrolysis of sodium chloride..... 400

J. HERŞCOVICI, E. MEROIU, M. SMORJEVSCHI and D. SIRETEANU,

The obtention of sodium allylsulphonate 406

I. J. VASILESCU,

The radiochemical synthesis of the dyestuffs 411

I. GRIGORIU,

The utilization of the critical way method in planning and following the investments in the chemical industry..... 414

A. GH. IONESCU,

Supports with reduced activity in the gas-liquid chromatography..... 419

V. VÎTCĂ, M. ZAHARIA and. F. JOHAN

The application of the thin-layer chromatography to the study of the alkylation reaction of butene-substituted phenols 425

I. AL. CRIŞAN and ST. TALOESCU,

The complexometric analysis of a manganese ore..... 430

T. LÁSZLÓ

A conductometric method for rapidly determining the concentration of the diluted electrolyte solutions 432

BRIEF REPORTS

J. GRECU and E. CUREA,

Complex combinations of dihydrazinophtalazinecopper thiocyanate..... 434

F. NEUHAUS and I. TEMMER,

Cyclised fatty acids 434

G. BALICA, M. MARGINĂ and L. LIPCOVSKI,

New contributions to the rapid and precise determination of complexon III (Trilon B) 435

D. MARCUS,

Researches concerning some new extraction methods of platinum from work-out catalysts 436

LABOUR PROTECTION

A. DENEŞ and S. M. DOGARU,

The labour protection on manufacturing and using the organo-phosphoric insecticides 437

CRONICLE 441

DOCUMENTATION 443

ECONOMIC NEWS 451

NEW BOOKS 453

G. Frumosu, T. Segărceanu and E. Balaieş: **Some problems of indium cementation on aluminium plates in hydrochloric solutions**

The paper emphasizes the influence of certain parameters (initial acidity, indium concentration in the initial solution, initial temperature and optimum working capacity, specific surface etc.) on the cementation degree of indium in hydrochloric solutions and on the quality of the indium cement obtained.

Rev. Chim. 17, 7, p. 395
D. C. 669.872:669.716

I. T. Rodeanu: **Some new aspects and considerations concerning the power consumption in the electrolysis of sodium chloride**

The results are given of researches concerning the power consumption in the electrolysis of sodium chloride with reference to the exploitation of an electrolysis installation with mercury cathode. A complete balance of the tension losses is given as well as some considerations concerning the measures to be taken in order to ensure the profitableness of the exploitation process.

Rev. Chim. 17, 7, p. 400
D. C. 661.418:620.9

J. Herşcovici, E. Meroiu, M. Smorjevschi, D. Sireteanu: **The obtention of sodium allylsulphonate**

The manufacturing technology of the sodium allylsulphonate used to improve the quality of the acrylic fibres is described. The main physical properties of sodium allylsulphonate and the analytical methods are given.

Rev. Chim. 17, 7, p. 406
D. C. 677.494.744.32:677.041.414

V. Vîtcă, M. Zaharia and Fr. Johan: **The application of the thin-layer chromatography to the study of the alkylation reaction of butene-substituted phenols**

The paper contains a study of the alkylation kinetics reaction of *p*-cresol with *i*-butene respectively the C_4 fraction (butane-butene) in the presence of sulphuric acid as catalyst under optimum working conditions.

The chromatographic behaviour has also been studied of the other cresols (*o*-, *m*-cresols and mixture of cresols and xylenols) which can impurify *p*-cresol, the raw material, in order to identify all the compounds which can result in the alkylation process.

Rev. Chim. 17, 7, p. 425
D. C. 543.544:542.952.53:547.562.1.

Содержание

* * *

Обширная программа социалистического строительства в нашей страны. Пятилетний план, 1966—1970 391

Г. ФРУМОСУ, Т. СЕГЭРЧАНУ и Е. БАЛАЕШ,

Некоторые вопросы цементирования индия на аюминиевых листах из солянокислых растворах.. 395

Т. РОДЯНУ,

Новые аспекты и соображения по расходу энергии при электролизе NaCl 400

Ж. ГЕРШКОВИЧ, Е. МЕРОЮ, М. СМОРЖЕВСКИЙ и Д. СИРЕТЯНУ,

Получение аллилсульфоната натрия 406

И. Ж. ВАСИЛЕСКУ,

Радиохимический синтез красителей 411

И. ГРИГОРИУ,

Применение метода критического пути при планировании и преследовании капиталовложений в химической промышленности.. 414

А. Г. ИОНЕСКУ,

Носители со сниженной активностью для газо-жидкостной хроматографии 419

В. ВЫТКА, М. ЗАХАРИЯ и Ф. ИОХАН,

Применение тонкослойной хроматографии для изучения реакции алкилирования фенолов, замещенных бутенами 425

И. АЛ. КРИШАН и СТ. ТАЛОЕСКУ,

Комплексометрический анализ марганцевой руды 430

Т. ЛАСЛО,

Кондуктометрический метод для быстрого определения концентрации разбавленных растворов электролитов..... 432

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ГРЕКУ и Е. КУРЯ,

Комплексные соединения дигидразинофталазина. У. Аналитические применения тиоцианата медь-дигидразинофталазина 434

Ф. НЕЙГАУЗ и И. ТЕММЕР,

Циклизированные жирные кислоты 434

Г. БАЛИКА, М. МАРДЖИНЭ и Л. ЛИПКОВСКИЙ,

Новые вклады к вопросу быстрого и точного определения комплексона III (Трилона В)..... 435

Д. МАРКУС,

Изучение новых путей извлечения платина из отработанных катализаторов 436

ОХРАНА ТРУДА

А. ДЕНЕШ и С. ДОГАРУ,

Охрана труда при производстве и применении фосфорорганических инсектицидов 437

ХРОНИКА 441
ДОКУМЕНТАЦИЯ 443
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 451
НОВЫЕ КНИГИ 453

Г. Фрумосу, Т. Сегэрчану и Е. Балаеш: **Некоторые вопросы цементирования индия на алюминиевых листах из солянокислых растворах.**

В статье указано влияние отдельных параметров (начальная кислотность, концентрация индия в начальном растворе, начальная и оптимальная рабочая температура, удельная поверхность и т.д.) на степень цементации индия из солянокислых растворов, а также на качество полученного индиевого цемента.

Rev. Chim. 17, 7, p. 395
Д.К. 669.872:669.716

Т. Родяну: **Новые аспекты и соображения по расходу энергии при электролизе NaCl**

Представлены результаты исследований по расходу энергии при электролизе хлорида натрия, по отношению к электролизной установке с ртутным катодом. Дается полный баланс потерь напряжения и новые соображения относительно мероприятий для повышения рентабельности процесса.

Rev. Chim. 17, 7, p. 400
Д.К. 661.418:620.9

Ж. Гершкович, Е. Мерою, М. Сморжевский и Д. Сиретяну: **Получение аллилсульфоната натрия.**

Описана технология получения аллилсульфоната натрия, используемого для улучшения качества акриловых волокон. Даются главные физические свойства и аналитические методы.

Rev. Chim. 17, 7, p. 406
Д.К. 677.494.744.32:677.041.414

В. Вытка, М. Захария и Ф. Иоган: **Применение тонкослойной хроматографии для изучения реакции алкилирования фенолов, замещенных бутенами.**

Авторы исследуют кинетику реакции алкилирования *п*-крезола н-бутеном, соответственно фракцией C_4 (бутан-бутенами) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора в оптимальных условиях работы.

Одновременно исследовалось хроматографическое поведение остальных крезолов (*о*-, *м*-крезолов и смеси крезолов с ксиленолами), способных загрязнить являющийся сырьем *п*-крезол, в целях выявления всех соединений, которые могут образоваться в процессе алкилирования.

Rev. Chim. 17, 7, p. 425
Д.К. 543.544:542.952.53:547.562.1

Inhalt

* * *

Ein umfassendes Programm des sozialistischen Aufbaues in unserem Lande. Der Fünfjahresplan 1966—1970.. 391

G. FRUMOSU, T. SEGĂRCEANU und E. BALAIEŞ,

Einige Probleme der Indiumzementierung auf Aluminiumplatten aus salzsauren Lösungen 395

T. RODEANU,

Neue Aspekte und Betrachtungen über den Energieverbrauch bei der NaCl-Elektrolyse..... 400

J. HERŞCOVICI, E. MEROIU, M. SMORJEVSCHI und D. SIRETEANU,

Die Herstellung von Natriumallylsulfonat 406

I. J. VASILESCU,

Die radiochemische Synthese der Farbstoffe 411

I. GRIGORIU,

Die Anwendung der Methode der kritischen Weges zur Planung und Verfolgung der Investitionen in der chemischen Industrie 414

A. GH. IONESCU,

Träger mit verminderter Wirksamkeit in der Chromatographie gas-flüssig.... 419

V. VÎTCĂ, M. ZAHARIA und F. JOHAN,

Die Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie beim Studium der Alkylierungsreaktion von mit Butenen substituierten Phenolen 425

I. AL. CRIŞAN und ST. TALOESCU,

Die komplexometrische Bestimmung eines Manganerzes..... 430

T. LÁSZLÓ,

Eine konduktometrische Methode zur Schnellbestimmung der Konzentration von verdünnten Elektrolyt-Lösungen .. 432

G. Frumosu, T. Segărceanu, und E. Balaieş: **Einige Probleme der Indiumzementierung auf Aluminiumplatten aus salzsäuren Lösungen**

Im Artikel wird der Einfluss gewisser Parameter (Anfangsansäuerung, Indiumkonzentration in der Anfangslösung, Anfangs- und optimale Arbeitstemperatur, spezifische Oberfläche u.s.w.) auf den Zementierungsgrad des Indiums aus salzsäuren Lösungen, sowie auf die Qualität des erhaltenen Indiumzementes hervorgehoben.

Rev. Chim. 17, 7, p. 395
D. K. 669.872:669.716

I. T. Rodeanu: **Neue Aspekte und Betrachtungen über den Energieverbrauch bei der NaCl-Elektrolyse**

Es werden die Ergebnisse einiger Forschungen über den Energieverbrauch bei der Natriumchlorid-Elektrolyse dargelegt, mit Hinweis auf eine Elektrolysenanlage mit Quecksilberkatode. Es wird eine komplette Bilanz der Spannungsverluste aufgestellt mit neuen Betrachtungen über Massnahmen zur Erhöhung der Betriebsrentabilität des Prozesses.

Rev. Chim. 17, 7, p. 400
D. K. 661.418:620.9

J. Herşcovici, E. Meroiu, M. Smorjevschi und D. Sireteanu: **Die Herstellung von Natriumallylsulfonat**

Die Verfasser beschreiben die Herstellungstechnologie des Natriumallylsulfonats, ein Produkt zur Verbesserung der Qualität der Acrylfasern. Es werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sowie die Bestimmungsmethoden dargelegt.

Rev. Chim. 17, 7 p. 406
D. K. 677. 494.744.32:677.041.414

M. Vîtcă, M. Zaharia und Fr. Johan: **Die Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie beim Studium der Alkylierungsreaktion von mit Butenen substituierten Phenolen**

Im Artikel wird ein Studium der Reaktionskinetik der Alkylierung von *p*-Kresol mit Isobuten, bzw. der Fraktion C_4 (Butan-Butene) in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator unter optimalen Arbeitsbedingungen dargelegt.
Gleichzeitig wurde das chromatographische Verhalten der anderen Kresole (*o*-, *m*-Kresole und Gemische von Kresolen mit Xylenolen), welche den Rohstoff des *p*-Kresols verunreinigen können, untersucht, zwecks Nachweis aller Verbindungen, welche im Alkylierungsprozess vorkommen.

Rev. Chim. 17, 7, p. 425
D. K. 543.544:542.952.53:547.562.1

KURZREFERATE

I. GRECU und E. CUREA,

Komplexverbindungen des Dihydrazophtalazins. V. Analytische Anwendungen des Kupfer-Dihydrazinophtalazinthiocyanats. II. 434

F. NEUHAUS und I. TEMMER,

Cyclisierte Fettsäuren.. 434

G. BALICA, M. MARGINĂ und L. LIPCOVSKI,

Neue Beiträge zur schnellen und präzisen Bestimmung von Komplexon III (Trilon B) 435

D. MARCUS,

Forschungen übr neue Extraktionsverfahren für Platin aus verbrauchten Katalysatoren 436

ARBEITSSCHUTZ

A. DENEŞ und S. M. DOGARU,

Arbeitsschutz-Massregeln bei der Herstellung und Anwendung von phosphororganischen Insektiziden 437

CHRONIK 441
DOKUMENTIERUNG 443
WTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 451
NEUE BÜCHER 453

Sommaire

* * *

Un vaste programme de la construction socialiste dans notre pays. Le plan quinquennal 1966—1970 391

G. FRUMOSU, T. SEGARCEANU et E. BALAIEŞ

Quelques problèmes de la cimentation de l'indium sur des plaques d'aluminium à partir de solutions chlorhydriques.. 395

T. RODEANU,

Nouveaux aspects et considérations relatifs à la consommation d'énergie dans l'électrolyse du chlorure de sodium 400

J. HERSCOVICI, E. MEROIU, M. SMORJEVSCHI et D. SIRETEANU,

Préparation de l'allylsulfonate de sodium 406

I. J. VASILESCU,

Synthèse radiochimique des colorants. 411

I. GRIGORIU,

L'utilisation de la méthode du chemin critique dans la planification et le contrôle des investissements dans l'industrie chimique 414

A. GH. IONESCU

Support à faible activité dans la chromatographie gaz-liquide..... 419

V. VÎTCA, M. ZAHARIA et F. JOHAN

Application de la méthode chromatographique en couche mince à l'étude de la réaction d'alcoylation des phénols substitués avec des butènes..... 425

I. AL. CRIŞAN et ST. TALOESCU

Analyse complexonométrique d'un minerai de manganèse 430

T. LÁSZLÓ

Méthode conductométrique pour la détermination rapide de la concentration des solutions diluées d'électrolytes.... 432

G. Frumosu, T. Segarceanu et E. Balaieş: **Quelques problèmes de la cimentantion de l'indium sur des plaques d'aluminium à partir de solutions chlorhydriques**

L'article met en évidence l'influence de certains paramètres (acidité initiale, concentration de l'indium dans la solution initiale, température initiale et température optimale de travail, surface spécifique, etc) sur le degré de cimentation de l'indium à partir des solutions chlorhydriques et sur la qualité du ciment d'indium obtenu.

Rev. Chim. 17, 7, p. 395
C.D. 669.872:669.716

I. T. Rodeanu: **Nouveaux aspects et considérations relatifs à la consommation d'énergie dans l'électrolyse du chlorure de sodium**

On présente les résultats des recherches entreprises sur la consommation d'énergie dans l'électrolyse du chlorure de sodium en se référant à l'exploitation d'une installation d'électrolyse à cathode de mercure. On fait un bilan complet des pertes de tension à l'aide de nouvelles considérations ainsi que des mesures à prendre pour augmenter la rentabilité de l'exploitation.

Rev. Chim. 17, 7, p. 400
C.D. 661.418:620.9

J. Herşcovici, E. Meroiu, M. Smorjevschi, D. Sireteanu: **Préparation de l'allylsulfonate de sodium**

On décrit la technologie de préparation de l'allylsulfonate de sodium employé pour améliorer la qualité des fibres acryliques. On indique ses propriétés physiques principales et les méthodes analytiques.

Rev. Chim. 17, 7, p. 406
C.D. 677.494.744.32:677.041.414

V. Vîtcă, M. Zaharia et Fr. Johan: **Application de la méthode chromatographicque en couche mince à l'étude de la réaction d'alcoylation des phénols substitués avec des butènes**

On présente une étude de la cinétique de la réaction d'alcoylation du *p*-crésol avec le *i*-butène, respectivement avec la fraction C_4 (butane-butènes) en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, dans les conditions optimales de travail.
On a étudié, en parallèle, le comportement chromatographique d'autres crésols (o, *m*-crésols et mélange de crésols et de xylénols) qui peuvent impurifier le *p*-crésol, en vue d'identifier tous les composés qui peuvent prendre naissance dans le processus d'alcoylation.

Rev, Chim. 17, 7, p. 425
C.D. 543.544:542.952.53:547.562.1

BRÈVES COMMUNICATIONS

J. GRECU et E. CUREA

Combinaisons complexes de la dihydrazinophtalazine V. Applications analytiques du thiocyanate de dihydrazinophtalazine -Cu 434

F. NEUHAUS et I. TEMMER:

Acides gras cyclisés 434

G. BALICA, M. MARGINA et L. LIPCOVSKI,

Contributions nouvelles au dosage rapide et précis du complexon III (trilon B) 435

D. MARCUS,

Recherches sur les nouvelles voies d'extraction du platine à partir de catalyseurs usés 436

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

A. DENES et S. M. DOGARU

Sécurité du travail dans la fabrication et l'emploi des insecticides organo-phosphoriques 437

CHRONIQUE 441
DOCUMENTATION 443
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 451
LIVRES NOUVEAUX 453

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

UN VAST PROGRAM AL CONSTRUCȚIEI SOCIALISTE ÎN PATRIA NOASTRĂ

PLANUL CINCINAL 1966—1970

În istoria poporului nostru, a drumului pe care România îl parcurge neabătută spre progres și civilizație, un loc de seamă îl vor ocupa lucrările Plenarei C.C. al P.C.R. din 27—28 iunie și ale celei de-a V-a Sesiuni a Marii Adunări Naționale din 30 iunie — 2 iulie, care au dezbătut și aprobat programul vast care orientează, pe ansamblul perioadei 1966—1970 și pe fiecare an în parte, întreaga activitate constructivă a poporului nostru, consacrată propășirii continue a României socialiste.

Sintetizînd coordonatele principale ale politicii partidului în etapa actuală, planul cincinal pe anii 1966—1970 reflectă direcțiile fundamentale ale dezvoltării României, stabilite de Congresul al IX-lea al P.C.R., în vederea continuării pe o treaptă superioară a procesului de desăvîrșire a construcției socialiste. Rod al înțelepciunii colective, actualul plan cincinal este opera întregului popor, a întregului partid, care, analizînd profund condițiile și resursele economiei noastre naționale, au scos la iveală noi posibilități și rezerve, ceea ce a permis majorarea unora dintre principalele cifre prevăzute în Directive. Pe această bază și ridicînd pe o treaptă superioară activitatea de planificare a economiei, s-au conferit actualului cincinal forță și trăinicie, ceea ce constituie garanția îndeplinirii lui cu succes.

TRĂSĂTURILE PRINCIPALE ALE PLANULUI CINCINAL

Înscriindu-se ca o nouă etapă pe calea înfloririi continue a patriei noastre socialiste, planul cincinal votat în unanimitate de Marea Adunare Națională, prevede atît proporțiile generale de dezvoltare a economiei, raporturile între ramurile ecnnomice, cît și dezvoltarea fiecărei ramuri în parte, a fiecărei întreprinderi, anual și pe întreaga perioadă. Planul cincinal apare astfel ca o expresie strălucită a măsurilor luate de Congresul al IX-lea al partidului în direcția îmbunătățirii sistemului de planificare a economiei. Criticînd neajunsurile manifestate în trecut în domeniul planificării, congresul a trasat sarcina concretizării programului de dezvoltare economică cuprins în Directive în cadrul unui plan cincinal desfășurat pe ani. Așa cum a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al Comitetului Central al P.C.R., în cuvîntul de închidere rostit la plenara Comitetului Central al P.C.R., care a dezbătut proiectul planului cincinal, « analiza caracteristicilor principale ale planului cincinal demonstrează că el exprimă în mod fidel principiile fundamentale ale politicii marxist-leniniste a partidului nostru, asigură crearea unei puternice baze materiale a societății, dezvoltarea armonioasă a economiei și întregii vieți sociale a țării, creează condiții pentru ridicarea procesului de construire a socialismului pe o treaptă superioară, pentru avîntul multilateral al patriei noastre socialiste ». Într-adevăr, dinamica producției, nivelurile, ritmurile și proporțiile între diferitele ramuri, stabilite prin prevederile planului, pun în lumină, ca principală caracteristică a cincinalului, faptul că el asigură dezvoltarea armonioasă, ascendentă, a economiei naționale.

La temelia acestui proces stă orientarea consecventă spre industrializarea socialistă, cheia de boltă a întregii politici economice a partidului și statului nostru. În acest cadru, planul cincinal preconizează creșterea în ritm susținut a tuturor ramurilor industriale și în primul rînd a industriei grele. Prevăzută a se dezvolta mai accelerat decît celelalte sectoare ale economiei națio-

nale, industria va cunoaște în anii planului cincinal și o importantă creștere calitativă pentru a asigura, în condiții tot mai bune și la un nivel tehnic tot mai înalt, necesitățile de înzestrare a celorlalte ramuri economice. Iată de ce, în intervalul 1966—1970 producția industrială va crește cu 73 % — cu 8 % mai mult decît în Directive — ceea ce corespunde unui ritm mediu anual de 11,6 %. Această creștere va permite ca în anul 1970 să se realizeze în numai trei săptămîni întreaga producție industrială a țării din anul 1938.

O atenție primordială se va acorda dezvoltării acelor ramuri industriale care au un rol hotărîtor în asigurarea unei structuri moderne a industriei, în înfăptuirea reproducției lărgite pe ansamblul economiei naționale, promovarea tehnicii noi, valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării. Această orientare explică de ce creșterea preponderentă a mijloacelor de producție, a construcției de mașini — în special a electronicii și electrotehnicii, pîrghii hotărîtoare pentru progresul tehnic contemporan — a metalurgiei, chimiei și energiei electrice constituie una dintre trăsăturile cele mai importante ale cincinalului.

O deosebită atenție se acordă în cadrul planului cincinal dezvoltării intensive și multilaterale a agriculturii, în vederea traducerii în viață a programului complex trasat de congresul partidului în acest domeniu. Îndeplinirea obiectivelor principale repartizate acestei importante ramuri a economiei de către partid: rezolvarea, în linii generale, pînă în 1970, a problemelor mecanizării complexe și chimizării producției agricole, extinderea lucrărilor de hidroameliorații, în special a suprafețelor irigate, ridicarea nivelului tehnic și organizatoric al producției în toate unitățile agricole socialiste, va asigura dezvoltarea agriculturii în pas cu progresul general al economiei naționale, va face să crească contribuția ei la sporirea venitului național.

În aceste condiții, planul prevede pentru perioada 1966—1970 o producție agricolă cu 26—32% mai mare față de pericada celor 5 ani precedenți.

Realizarea marilor obiective ale actualului cincinal este puternic susținută de un program de investiții ale cărui dimensiuni sînt fără precedent în istoria patriei noastre. Volumul acestora — referindu-ne exclusiv la investițiile din fondurile statului — se va ridica la 280,5 miliarde lei, adică tot atît cît s-a investit în ultimii 15 ani luați la un loc. Deosebit de semnificativ este faptul că numai în acest an vor intra în funcțiune peste 500 de obiective din industrie, agricultură și din celelalte domenii. Importantele fonduri alocate își vor găsi materializarea în cursul acestor cinci ani în continuarea lucrărilor la marile obiective industriale deja începute, ca de pildă combinatul siderurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » de la Galați, puternica centrală hidroelectrică de la Porțile de Fier, Uzina metalurgică din București și altele, precum și în construirea a numeroase obiective noi, printre care fabrica de autoturisme, combinatul de cauciuc stereospecific, Uzina cocsochimică din Galați, hidrocentrala de pe Motru, Combinatul petrochimic de la Pitești etc.

Manifestînd o atenție decsebită repartizării juste a forțelor de producție pe întreg teritoriul țării, actualul plan cincinal înscrie ca una dintre caracteristicile sale majore faptul că în acești ani se va crea o bază industrială modernă în 70 din cele circa 100 de raioane lipsite în prezent de industrie sau cu o industrie slab dezvoltată. Prin aceasta, procesul de valorificare superioară a resurselor materiale ale țării se va ridica pe o nouă treaptă.

Complexul de măsuri și prevederi stabilite prin planul cincinal converg toate spre țelul fundamental al partidului și statului nostru, acela de a crea condiții de viață tot mai bune și mai îmbelșugate întregului popor. Sporirea salariului real, creșterea veniturilor țărănimii, majorarea pensiilor, îmbunătățirea condițiilor de locuit și a asistenței sociale, creșterea volumului de mărfuri desfăcute populației, prevăzute în actualul cincinal, constituie, de asemenea, una dintre trăsăturile cele mai de seamă ale acestei noi etape în viața patriei noastre.

O CONSTANTĂ FUNDAMENTALĂ: INDUSTRIALIZAREA

Experiența țării noastre, ca de altfel concluziile pe care le oferă întreaga dezvoltare a societății moderne a dovedit importanța industrializării ca principal factor al desfășurării viguroase a întregii vieți economice și sociale, ridicarea nivelului de trai al poporului, asigurarea independenței și suveranității naționale. Iată de ce aplicarea neabătută a politicii marxist-leniniste a partidului nostru de industrializare socialistă străbate ca un fir roșu planul cincinal.

În cadrul creșterii generale a producției industriale, planul cincinal preconizează pentru fiecare sector și ramură în parte ritmurile și nivelurile ce vor trebui atinse an de an, pînă în 1970. În acest sens, în totalul producției globale industriale, grupa A va crește cu 70—77%, iar grupa B cu 60—65%.

Unul dintre obiectivele importante ale planului cincinal îl constituie lărgirea continuă a bazei de materii prime și energetice, prin identificarea a noi rezerve de purtători de energie, în special pe seama cercetărilor geologice în domeniul structurilor de țiței și gaz metan și a asigurării unui raport optim între resursele și consumul acestor valoroase avuții naționale. Consolidarea echilibrului respectiv își găsește expresia în faptul că în timp ce în anul 1970 comparativ cu anul 1965, producția de țiței va crește cu numai 5%, producția de cărbune va crește cu peste 83%, iar cea de gaz metan cu 43%. În același interval, producția de energie electrică, devansînd continuu producția industrială în ansamblu, va fi de două ori mai mare în raport cu nivelul anului 1965.

Cunoscînd multiplele avantaje economice ale concentrării producției de energie electrică în centrale mari, dotate cu grupuri de puteri ridicate, planul cincinal îndreaptă principalele eforturi spre marile centrale de la Porțile de Fier și Craiova, avînd fiecare peste 1 000 MW, precum și spre centralele termoelectrice de la Luduș și Deva, fiecare cu o putere instalată de 800 MW.

În anii cincinalului, o puternică dezvoltare o va cunoaște industria siderurgică, în special producția de oțel și de metale neferoase. Pe această bază, producția de oțel a țării va fi în 1970 cu peste 85% mai mare decît în 1965, iar cea de oțeluri aliate de aproape 2,3 ori mai mare, reprezentînd 8,6% din producția totală de oțel, față de 5,5% în 1965. Producția de aluminiu primar va spori de asemenea cu 71% în anii planului cincinal. Realizarea marilor sarcini care stau în fața industriei siderurgice este garantată în proporție de 70% de noile unități din această ramură aflate în prezent în construcție. În acest sens, obiectivul principal îl reprezintă marele combinat siderurgic de la Galați, la care se adaugă Uzina metalurgică din București și blumingul de la Hunedoara.

Toate acestea vor permite acoperirea consumului intern din producția națională în proporție de 95% la laminate, 100%la zinc, plumb și aluminiu, peste 75% la cupru.

Planul cincinal reflectă pregnant rolul determinant al industriei construcțiilor de mașini în menținerea dinamismului industrial și modernizarea continuă a întregii economii naționale. Pînă în 1970 producția acestei ramuri se va dubla în comparație cu anul 1965, iar producția de mașini-unelte pentru așchierea metalelor va crește de două ori, orientîndu-se mai ales spre îmbunătățirea structurii producției prin fabricarea de tipodimensiuni de complexitate ridicată, cu parametri tehnici superiori. O atenție cu totul specială este acordată industriei electrotehnice și electronice, care vor crește într-un ritm mediu anual de 21%, superior celui stabilit pe ansamblul construcțiilor de mașini. Se prevede că în anul 1970, față de nivelul anului 1965, producția de tractoare va crește cu 73%, de autocamioane și autotractoare de 2,2 ori (față de 1966), de locomotive Diesel și electrice de peste 2,4 ori, de motoare electrice de 2 ori (față de 1966) etc.

Una dintre cele mai importante caracteristici ale programului de fabricație al industriei construcțiilor de mașini constă în faptul că la sfîrșitul planului cincinal aproximativ 30% din întreaga producție de mașini și utilaje va fi reînnoită. Aceasta corespunde importantelor sarcini prevăzute pe linia asimilării și însușirii în fabricație a unor echipamente tehnice variate și complexe, ca și a dezvoltării producției de linii tehnologice complete.

Totalitatea eforturilor depuse în direcția industrializării generale a țării și succesele obținute vor exercita și în anii următori o puternică influență pozitivă asupra industriilor bunurilor de consum, ramuri care contribuie nemijlocit la continua ridicare a nivelului de trai al poporului nostru. Prevederile pe care le conține actualul plan cincinal au în vedere ca volumul, varietatea și calitatea acestei producții să satisfacă în tot mai mare măsură cerințele populației.

În acest scop, creșterea generală a producției industriei ușoare a fost majorată la 60% în loc de 50—55% cît era prevăzut în Directive, iar a industriei alimentare cu 56% față de 50% prevăzută inițial. Merită subliniat faptul că, la nivelul anului 1970, un singur procent de creștere a producției reprezintă în industria ușoară aproape 400 mil. lei, iar în industria alimentară 560 mil. lei.

ÎN 1970 — O INDUSTRIE CHIMICĂ DE 2,5 ORI MAI PUTERNICĂ

Sarcini de o amploare și complexitate deosebită stau și în fața industriei chimice. Ele derivă din nivelul pe care producția acestei ramuri va trebui să-l atingă în cursul cincinalului, din ritmul înalt de creștere a producției sale, din programul vast al construcțiilor de noi obiective industriale și, fără îndoială, din legătura acesteia cu celelalte ramuri și sectoare ale economiei naționale și îndeosebi agricultura.

După cum se știe, actualul plan cincinal situează din nou industria chimică pe primul loc în ceea ce privește ritmul de creștere a producției. În această direcție o atenție deosebită este acordată petrochimiei, considerată pe bună dreptate ca factor determinant al dinamismului și diversificării producției chimice moderne, subramură esențială a acestei industrii.

Planul cincinal definește obiectivul fundamental al industriei chimice prin fixarea unei producții globale care în 1970 va depăși de aproape 2,5 ori nivelul anului 1965, față de 2,3 ori prevăzut în Directive. În acest scop, se prevede că în cursul cincinalului producția industriei chimice va progresa într-un ritm mediu anual de 19,7%, superior cu 1,2% ritmului fixat inițial prin Directivele celui de-al IX-lea Congres al P.C.R.

Nivelurile de producție stabilite la o serie de produse importante ale industriei chimice prevăd în 1970 față de 1965 o sporire de 4,5 ori a producției de îngrășăminte minerale, de aproape 2 ori a producției de cauciuc sintetic, de 3,2 ori la materiale plastice și rășini sintetice, de aproape 4 ori la fibre și fire chimice, cu aproape 80% și cu peste 84% a producției de anvelope și respectiv hîrtie.

Pentru realizarea unor astfel de creșteri, industria chimică beneficiază de un volum de fonduri de investiții cu 50% mai mare în comparație cu cei 5 ani precedenți, cu ajutorul cărora se vor construi numeroase obiective industriale. Numai în sectorul petrochimiei numărul uzinelor și secțiilor noi va fi de 30, printre care: Combinatul petrochimic de la Pitești, Combi-

natul chimic de la Rm. Vîlcea, fabrica de îngrăşăminte chimice din regiunea Bucureşti, Combinatul de cauciuc stereospecific, fabrica de melană şi fire cord din cadrul Uzinei de fire şi fibre sintetice din Săvineşti, extinderea Combinatului de îngrăşăminte chimice din Turnu-Măgurele etc. Totodată va mai intra în funcţiune o fabrică de hîrtie, vor începe lucrările la un nou combinat de produse papetare, o secţie pentru fabricarea biostimulatorilor pe bază de antibiotice şi vitamine şi multe altele.

Importanţa primordială acordată petrochimiei îşi găseşte expresia în faptul că peste 50% din totalul investiţiilor alocate industriei chimice revin acestei subramuri.

În condiţiile în care, în cadrul industriei chimice, peste 75% din sporul producţiei se va obţine prin investiţii noi, indicaţiile conducerii de partid şi de stat privind îndeplinirea exemplară a planului de investiţii capătă o însemnătate excepţională. Aceasta cu atît mai mult cu cît pînă la 4 iunie Ministerul Industriei Chimice a realizat numai 26% din planul de investiţii şi construcţii prevăzut pe acest an. Acest fapt ca şi eliminarea lipsurilor semnalate în atingerea parametrilor proiectaţi la unele dintre instalaţiile date în funcţiune în ultimii ani stau în centrul atenţiei tuturor lucrătorilor din industria chimică, animaţi de dorinţa fierbinte de a ridica activitatea lor pe o treaptă de organizare din ce în ce mai înaltă, corespunzătoare marilor sarcini trasate prin planul cincinal.

În acest cadru, realizarea indicatorilor tehnico-economici proiectaţi, va merge mînă în mînă cu ridicarea continuă a calităţii produselor la nivel mondial, cerinţă impusă nu numai de exigenţele pieţei interne, ci şi de rolul tot mai important atribuit industriei chimice în procesul de îmbunătăţire continuă a structurii exportului românesc. Faptul că în anul 1970 ponderea produselor chimice din totalul exporturilor ţării noastre va atinge 15%, faţă de 8% în prezent, rezumă clar cît de importante sînt sarcinile privind calitatea produselor, diversificarea producţiei şi fireşte darea în exploatare în termenele prevăzute a noilor obiective industriale.

Subliniind în mod deosebit rolul construcţiilor de maşini şi al chimiei în structura exportului ţării, tovarăşul Ion Gheorghe Maurer, preşedintele Consiliului de Miniştri al Republicii Socialiste România, arăta în expunerea cu privire la Planul de Stat pe anii 1966—1970 că « principala trăsătură a structurii exportului constă în creşterea ponderii produselor industrializate şi cu deosebire maşini-unelte, utilaje şi instalaţii, produse petrochimice de sinteză, îngrăşăminte azotoase, materiale plastice, fire şi fibre sintetice, cauciuc sintetic, al căror volum la export va fi în 1970 cu 62% mai mare decît în 1965 ».

În realizarea tuturor acestor sarcini, industria chimică se va sprijini în tot mai largă măsură pe activitatea creatoare a institutelor de cercetări. Încă de pe acum aproape o pătrime din producţia globală a acestei ramuri se fabrică pe baza unor procedee elaborate sau îmbunătăţite de aceste institute. Înarmaţi cu preţioasele îndrumări date de conducerea partidului şi a statului, lucrătorii din sectorul de cercetări îşi vor dubla eforturile pentru a contribui în şi mai mare măsură la rezolvarea problemelor legate de valorificarea superioară a materiilor prime, lărgirea sortimentelor, precum şi de elaborarea unor procedee tehnologice ce vor sta la baza realizării noilor instalaţii. Sprijinul pe care oamenii de ştiinţă şi cercetătorii din ţara noastră îl vor da în această direcţie este semnificativ ilustrat de faptul că, din planul de stat care cuprinde 480 teme de cercetare de importanţă deosebită, 69 revin ştiinţei chimice.

Toate aceste măsuri, împreună cu cele legate de continua ridicare a nivelului de calificare a cadrelor, întărirea disciplinei de producţie şi a muncii, vor face ca la sîrşitul acestui cincinal industria noastră chimică să se situeze la înălţimea sarcinilor ce îi revin în vasta operă de construcţie a socialismului în patria noastră.

★

Rezultatele obţinute de oamenii muniii din ţara noastră în primele şase luni ale planului cincinal demonstrează caracterul profund realist şi mobilizator al obiectivelor stabilite, existenţa condiţiilor pentru îndeplinirea lui integrală, ceea ce va marca o nouă etapă de progres şi prosperitate, de schimbări înnoitoare în viaţa patriei noastre socialiste.

Galina Frumosu, T. Segărceanu şi Elena Balaieş

UNELE PROBLEME ALE CEMENTĂRII INDIULUI PE PLĂCI DE ALUMINIU DIN SOLUŢII CLORHIDRICE

Deşi în ultimii 5—10 ani în metalurgia indiului s-au înregistrat progrese remarcabile, totuşi multe probleme ale practicii tehnologice de obţinere a indiului sînt foarte sumar prezentate în literatura de specialitate, aşa cum este de exemplu cementarea.

Cementarea indiului se face cu pulbere de zinc atunci cînd soluţiile de indiu sînt impure şi relativ sărace în indiu, cu obţinerea unui cement — produs intermediar — sau pe tablă de aluminiu sau zinc, cînd în urma cementării rezultă un produs finit de puritate tehnică [1—3].

În prezenta lucrare se determină parametrii mai importanţi care influenţează procesul de cementare a indiului pe aluminiu din soluţii clorhidrice.

Experienţele s-au efectuat pe soluţii clorhidrice cu indiu provenite de la prelucrarea plumbului indios rezultat ca subprodus la obţinerea albului de zinc din zinc R_2*. Soluţiile acide folosite la cementare au avut următoarea compoziţie chimică:

	In, g/l	Zn, g/l	Sn, g/l	Fe, g/l
Soluţia I	39,4	0,245	0,208	0,42
Soluţia II	45,5	1,39	0,095	5,17

Probele de cementare au fost executate într-un volum de 30—60 l folosind un cementator confecţionat din polietilenă amil-sodiu, cu o capacitate de 100 l. În calitate de metal cementator s-a folosit aluminiu sub formă de plăci (50×28×4).

Soluţia cu indiu înainte de cementare a fost acidulată la aciditatea dorită şi i s-a adăugat clorură de sodiu p.a. 50 g/l.

În timpul experimentărilor s-a urmărit variaţia randamentului de cementare funcţie de aciditate, temperatură, suprafaţă specifică ** şi concentraţia indiului în soluţia de cementat.

Pentru determinarea indiului în soluţie înainte şi după cementare s-a folosit metoda polarografică, iar impurităţile din cementul de indiu au fost determinate spectrografic.

La stabilirea influenţei acidităţii asupra procesului de cementare s-a variat aciditatea soluţiei iniţiale de la 4,39 la 45 g/l HCl liber. Din datele prezentate în tabelele 1 şi 2 şi figurile 1 şi 2 rezultă dependenţa

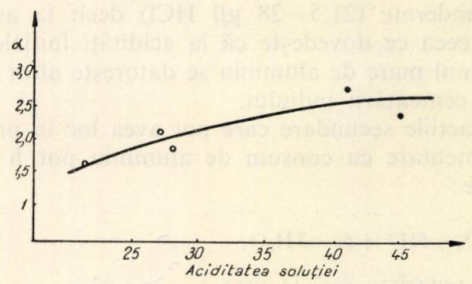


Fig. 1. Variaţia consumului de aluminiu (α) în funcţie de aciditatea soluţiei.

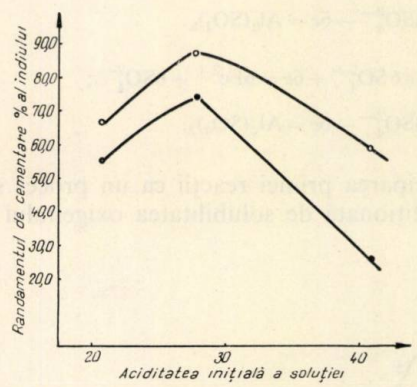


Fig. 2. Variaţia randamentului de cementare în funcţie de aciditatea iniţială a soluţiei.

directă a consumului de aluminiu şi a randamentului de cementare funcţie de aciditatea iniţială.

Astfel, se observă creşterea consumului de aluminiu α * cu variaţia acidităţii de la 1,66 pentru

* Zincul de licuaţie rezultat din coloana New Jersey.

** Prin suprafaţa specifică înţelegem suprafaţa de aluminiu utilă ce revine pe un litru de soluţie de indiu de concentraţia dată.

* α reprezintă consumul de aluminiu prezentat sub formă de aluminiu real/aluminiu teoretic.

Tabela 1

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CEMENTARE ȘI A CONSUMULUI DE ALUMINIU (α) FUNCȚIE DE ACIDITATEA INIȚIALĂ

Nr. încercării	Condiții inițiale de lucru				Indiu total intrat, kg	Indiu cementat, kg	η de cementare, %	Durata de cementare, min	α
	aciditate, g/l HCl	conc. în indiu, g/l	temperatură, °C	volum, l					
1	45,8	15,5	20	50	0,777	0,762	98,5	540	3,7
2	44,8	49,2	19	60	2,958	2,920	98,8	540	2,4
3	41,2	38,8	28	70	2,720	2,643	97,5	300	2,8
4*	34,6	39,6	45	52	2,062	2,050	99,5	1 200	2,2
5	30,6	39,3	46	50	1,965	0,975	49,6	75	5,37
6*	29,5	28,1	62	66	1,855	1,858	100,0	1 200	2,8
7	28,1	45,4	21	70	3,180	3,180	100,0	240	1,9
8	27,3	37,2	18	60	2,230	2,210	99,3	570	2,17
9	21,5	45,4	21	70	3,180	3,143	99,0	540	1,67
10	4,3	26,0	30	50	1,300	1,200	92,4	600	1,03

* Încercări de cementare fără adaos de clorură de sodiu.

21,5 g/l HCl la 3,7 pentru 45,8 g/l HCl, ceea ce dovedește că, în cazul unei acidități libere mari, aluminiul se consumă pentru diferite alte reacții secundare, și numai o mică parte pentru cementarea indiului.

În condiții identice (temperatura inițială, concentrația inițială a indiului, g/l, durata) randamentul de cementare a indiului este mai mare la acidități moderate (21,5—28 g/l HCl) decît la acidități mari, ceea ce dovedește că la acidități inițiale mari consumul mare de aluminiu se datorește altor cauze, și nu cementării indiului.

Reacțiile secundare care pot avea loc în procesul de cementare cu consum de aluminiu pot fi următoarele:

$$3/2O_2 + 6H^+ + 6e = 3H_2O;$$
$$2Al + 3SO_4^{2-} - 6e = Al_2(SO_4)_3. \quad (1)$$

$$6H^+ + 6e = 3H_2;$$
$$2Al + 3SO_4^{2-} - 6e = Al_2(SO_4)_3. \quad (2)$$

$$6Fe^{3+} + 6SO_4^{2-} + 6e = 6Fe^{2+} + 6SO_4^{2-};$$
$$2Al + 3SO_4^{2-} - 6e = Al_2(SO_4)_3. \quad (3)$$

Participarea primei reacții ca un proces secundar este condiționată de solubilitatea oxigenului în soluție și de intensitatea cu care este agitată soluția. Deoarece solubilitatea oxigenului în soluție, chiar în condițiile cele mai favorabile nu este însemnată, consumul ridicat de aluminiu nu se datorește acestei reacții.

Participarea activă a ionilor de hidrogen (reacția 2) în procesul de cementare poate fi una dintre principalele cauze ale consumului ridicat de aluminiu. Formarea hidrogenului pe porțiunile catodice ale metalului cementator este condiționată de potențialul de electrod al hidrogenului și supratensiunea hidrogenului, care depinde în primul rînd de natura electrodului.

Potențialul de electrod al hidrogenului este exprimat de relația:

$$\varepsilon_{H_2} = -\frac{2{,}303\ RT}{F}\left(pH + \frac{1}{2}\log f + \frac{1}{2}\log P_{H_2}\right).$$

Prin urmare, valoarea potențialului de electrod a hidrogenului este influențată de *p*H-ul soluției și de presiunea parțială a hidrogenului, iar în condiții normale de presiune și temperatură, numai de *p*H-ul soluției. Cu cît aciditatea soluției ia valori mai mari (*p*H mai mic) cu atît potențialul de electrod al hidrogenului devine mai pozitiv. În aceste condiții (aciditate ridicată) diferența de potențial $\Delta\varepsilon_{Al-H_2}$ ia valori maxime, care depășesc supratensiunea hidrogenului pe aluminiu și diferența de potențial $\Delta\varepsilon_{Al-In}$, astfel încît reacția (2) (degajarea hidrogenului pe porțiunile catodice) devine o reacție predominantă în procesul de cementare, ceea ce duce la un consum mare de aluminiu și la un randament de cementare a indiului scăzut.

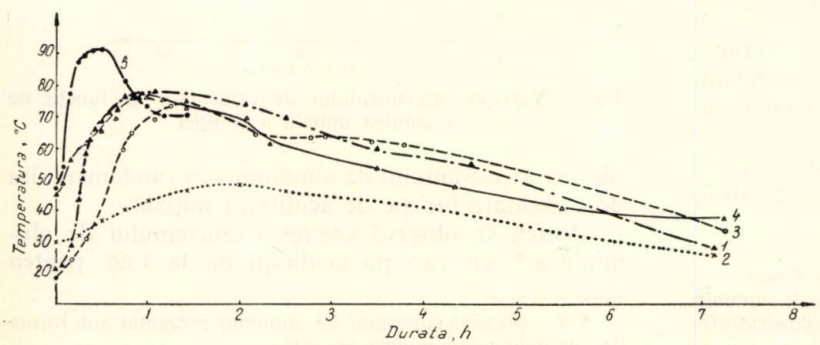


Fig. 3. Variația temperaturii în funcție de durata de cementare:

1 — 28,1 g/l HCl; *2* — 4,39 g/l HCl; *3* — 44,83 g/l HCl; *4* — 34,65 g/l HCl fără adaos de NaCl; *5* — 39,66 g/l HCl.

Consumul de aluminiu pentru reacția de oxido-reducere (3) este condiționat de concentrația ionilor ferici. Deoarece aceasta este o reacție ușor reversibilă în prezența oxigenului, consumul de aluminiu este cu atît mai mare cu cît este mai intensă oxidarea Fe^{2+}.

Din cele menționate rezultă că reacțiile (2) și (3), și în condițiile noastre în special reacția (2), au rol preponderent în creșterea consumului de aluminiu în mediu mai acid.

Încercările efectuate arată că aciditatea optimă a soluțiilor inițiale (concentrația în indiu de 37—45 g/l și temperatura de 20°C) la care se obține un randament ridicat de cementare într-un timp relativ scurt (4 ore) și un consum acceptabil de aluminiu este cuprinsă între 21 și 28 g/l HCl liber (tabela 1, încercările 7, 8, 9).

Temperatura, atît cea a soluției inițiale, cît și cea din timpul cementării, are, de asemenea, o importanță deosebită asupra bunei desfășurări a procesului de cementare.

Variația temperaturii soluției în timpul cementării, la o aciditate dată, depinde direct de temperatura inițială a soluției. În încercările în care soluția ini-

Tabela 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CEMENTARE ȘI A CONSUMULUI DE ALUMINIU (α) FUNCȚIE DE ACIDITATEA INIȚIALĂ ȘI DURATA DE CEMENTARE

Nr. încercării	Condiții inițiale de lucru				Indiu total intrat, kg	Indiu cementat, kg	α	Temp. de lucru, °C	Durata, h	η de cementare, %
	conc. în indiu, g/l	aciditate HCl, g/l	temperatură, °C	volum, l						
1	42,8	41,0	28	70	2,062	0,796	3,7	59		26,6
2	45,4	21,5	21	70	1,855	1,752	1,3	51	$^1/_2$	55,0
3	45,4	28,1	21	70	1,965	2,350	1,7	69		74,0
1	42,8	41,0	28	70	2,062	1,678	2,98	69		58,0
2	26,0	4,3	30	50	3,180	0,958	4,3	43	1	73,4
3	45,4	28,1	21	70	1,965	2,781	1,78	77		87,5
1	26,0	4,3	30	50	3,180	1,203	3,5	46		92,6
2	45,4	21,5	21	70	1,855	2,616	1,3	66	$1^1/_2$	82,2
3	45,4	28,1	21	70	1,965	2,940	2,0	75		92,7

Tabela 3

VARIAȚIA ÎN TIMP A TEMPERATURII ÎN PROCESUL DE CEMENTARE

Nr. încercării	Aciditate inițială, g/l	Variația temperaturii soluției de cementare funcție de timp												
1	28,1	Timp, min	0	10	15	20	25	35	45	125	150	220	270	
		Temp., °C	21	28	43	59	66	72	77	74	70	61	57	
2	4,39	Timp, min	0	15	30	45	60	85	120	150	275	565		
		Temp., °C	30	32	37	40	43	46	48	46	38	20		
3	44,83	Timp, min	0	10	20	45	50	65	75	85	130	175	225	540
		Temp., °C	19	25	31	60	65	70	75	74	65	64	61	20
4*	34,65	Timp, min	0	10	30	40	65	95	155	210	260	335	435	555
		Temp., °C	45	57	66	70	77	74	62	54	48	42	38	34
5	30,66	Timp, min	0	5	10	15	20	25	30	45	60	70	75	
		Temp., °C	46	54	78	88	90	92	92	81	74	71	71	

* Fără adaos de clorură de sodiu.

țială a fost încălzită în prealabil la 45°C se observă o creștere bruscă a temperaturii la peste 90°C (tabela 3, fig. 3).

Temperatura ridicată în măsura în care influențează supratensiunea hidrogenului și oxidarea ionilor feroși favorizează mersul cu prioritate al reacțiilor (2) și (3), ceea ce duce la un consum mare de aluminiu și la efervescență puternică a băii de cementare din cauza degajărilor intense de hidrogen (consumul de aluminiu este de $\alpha = 5{,}37$ față de $\alpha = 1{,}9$ la aceeași aciditate, însă la temperatura inițială de 21°C și temperatura maximă în timpul cementării de 70—78°C, tabela 1, încercările 5 și 7).

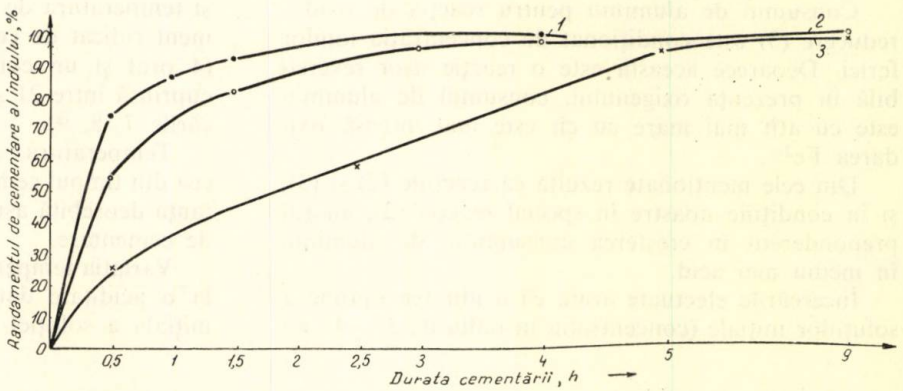


Fig. 4. Variația randamentului de cementare în funcție de durata de cementare: *1* — 28,1 g/l HCl; *2* — 21,5 g/l HCl; *3* — 41 g/l HCl.

Cantitatea de indiu-cement care se depune în unitatea de timp este unul dintre factorii importanți, mai ales din punct de vedere tehnologic. Temperatura, în intervalul 50—75°C, activează cementarea indiului, în timp ce temperatura sub 50°C alături de o aciditate scăzută micșorează viteza de cementare și gradul de cementare al indiului din soluție (tabela 4, fig. 4).

Temperatura are influență și asupra calității cementului obținut. Cementul obținut din experiențele (1) și (3) (tabela 3) în care temperatura nu a depășit 78°C s-a menținut bine pe placa de aluminiu și a avut aspect metalic strălucitor. Un astfel de cement se topește cu randamente satisfăcătoare (80—85%).

Dimpotrivă, în experiențele în care temperatura a depășit 78°C cementul este rupt de pe placa de aluminiu, este foarte fin, puternic oxidat și se topește cu randament mic (sub 50%).

Temperatura de cementare este condiționată nu numai de aciditatea și temperatura soluției inițiale, dar și de alți factori, printre care cei mai importanți sînt suprafața specifică de cementare și adaosul de clorură de sodiu.

Creșterea suprafeței specifice de cementare intensifică procesele electrochimice care au loc la cementarea indiului, ceea ce are drept urmare creșterea temperaturii (tabela 3). Depășirea unei anumite limite de temperatură (peste 78°C) atrage după sine toate consecințele negative menționate.

Din literatura de specialitate [1—2] este cunoscut faptul că clorura de sodiu depasivează porțiunile catodice și anodice în procesul de cementare, și prin aceasta intensifică procesul de cementare. Experiențele 4 și 5 din tabela 3 luate în condiții similare, însă una cu adaos de clorură de sodiu 50 g/l (exp. 5), iar cealaltă fără adaos (exp. 4), arată suficient de bine cît de mult activează clorura de sodiu reacția de cementare a indiului. De asemenea, s-a observat că clorura de sodiu are influență pozitivă și asupra calității cementului obținut.

Concentrația inițială a indiului în soluțiile de cementare care a variat în încercările menționate între 15 și 45 g/l nu s-a impus ca un factor sensibil, în linii mari comportarea procesului fiind dirijată de temperatura inițială, de aciditatea inițială a soluției și de suprafața specifică de cementare.

În procesul de cementare elementele care însoțesc indiul în soluțiile de cementare (zinc, fier, cadmiu, taliu, cupru, plumb și staniu) s-au comportat conform poziției față de indiu în șirul potențialelor normale de electrod.

Zincul și fierul fiind elemente mai electronegative rămîn în mare parte în soluție (tabela 5), numai 0,5—1% din zinc și fier se cementează împreună cu indiul la o cementare totală a acestuia.

Din grupul elementelor cu potențiale apropiate de cel al indiului fac parte taliul și cadmiul. Analiza cementului topit arată lipsa acestor elemente (taliu) sau prezența lor în cantități foarte mici 10^{-3} (cadmiu), ceea ce se datorește purificării înaintate a soluțiilor de aceste elemente în operațiile anterioare.

În ceea ce privește elementele mai electropozitive (Cu, Pb, Sn), ele au fost găsite cantitativ în cementul de indiu. Datorită diferenței de potențial mult mai mare decît diferența de potențial $\Delta\varepsilon_{Al-In}$ se poate presupune că aceste elemente sînt cementate mai ales la începutul operației de cementare.

Tabela 4

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CEMENTARE ÎN FUNCȚIE DE TIMP

Nr. încercării	Variația randamentului de cementare funcție de timp, %							
	1/2 h	1 h	1 1/2 h	2 1/2 h	3 h	4 h	6 h	9 h
1	74,0	87,5	92,7	98,7	—	100,0	100,0	100,0
2	55,0	—	82,2	—	96,0	98,0	—	99,0
3	26,6	58,0	—	—	—	—	—	95,5
4	—	73,4	—	92,6	—	—	—	92,6

Tabela 5

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A INDIULUI OBȚINUT PRIN CEMENTARE ÎN DOUĂ ETAPE

Materiale intrate	Compoziție chimică, g/l							Materiale ieșite	Compoziție chimică, % sau g/l							
	In	Zn	Pb	Sn	Cu	Cd	Fe	Sb		In	Zn	Pb	Sn	Cu	Cd	Fe	Sb
Soluție acidă I	39,3	—	—	0,07	0,14	urme	3,85	0,55	Indiu metalic	—	10^{-1}—10^{-2}	0,1—0,3	0,1—0,3	10^{-1}	lipsă	10^{-2}	10^{-2}
									Soluție reziduală	26,0	0,65	urme	0,1	urme	urme	1,09	0,05
Soluție acidă II	26,0	0,65	urme	0,1	urme	urme	1,09	1,05	Indiu metalic	—	lipsă	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-2}—10^{-3}	lipsă
									Soluție reziduală	2,05	0,55	urme	—	urme	urme	0,63	0,036

Semnificative din acest punct de vedere sînt experiențele unde cementarea s-a făcut în două etape (prima etapă o jumătate de oră, iar cea de-a doua etapă 2 ore) (tabela 5). Cementul obținut în prima etapă conține întreaga cantitate de Cu, Pb și Sn, în timp ce în cementul obținut în a doua etapă aceleași elemente au fost identificate în procente de ordinul a $10^{-2} - 10^{-3}$, adică de 100—1 000 de ori mai puțin decît în cementul din prima etapă.

În concluzie, în cazul prezenței unei cantități mai mari de elemente electropozitive separarea de aceste elemente este posibilă numai prin împărțirea procesului de cementare în două etape, însă alături de aceste elemente cementează o cantitate destul de însemnată de indiu, care trebuie reîntors în circuit, ceea ce nu întotdeauna este indicat din punct de vedere economic și tehnologic. Din această cauză, soluțiile supuse operației de cementare trebuie să fie în prealabil purificate de elementele mai electropozitive.

Concluzii

În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit că în procesul de cementare un rol important îl au aciditatea inițială, temperatura inițială, temperatura maximă în procesul de cementare, adaosul de clorură de sodiu și suprafața specifică a metalului cementator.

Condițiile optime de cementare sînt următoarele:

aciditatea inițială	20—28 g/l HCl;
temperatura inițială	20—30°C;
adaosul de clorură de sodiu	50 g/l;
suprafața specifică	0,0056 m²/l soluție;
concentrația indiului	20—40 g/l;
temperatura optimă în timpul cementării	60—70°C.

În aceste condiții, consumul de aluminiu corespunde unui

$$\alpha < 2.$$

Preîncălzirea soluțiilor la 35—40°C este indicată numai pentru soluții slab acide și cu concentrații de indiu de pînă la 40 g/l.

Pentru cementarea completă a indiului temperatura băii trebuie menținută 3—4 ore în limitele de 60—70°C.

Bibliografie

1. * * * Osnovî Metallurghii, Metallurghizdat, **1**, 1962, p. 613—625.
2. Meerson, G. A. Metallurghiia Redkih Metallov, Metallurghizdat, Moskva, 1955, p. 513 și 519—522.
3. Schreiter, W. Seltene Metalle, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **2**, 1961, p. 19—61.

I. T. Rodeanu

ASPECTE ȘI CONSIDERAȚII NOI LEGATE DE CONSUMUL DE ENERGIE ÎN ELECTROLIZA CLORURII DE SODIU

J 13279/66
LEFORDITVAI

În anul 1888, W. Nernst a emis ipoteza tensiunii sau presiunii de disoluție a metalelor, contribuind prin aceasta la explicarea producerii diferenței de potențial care ia naștere la introducerea unui metal în soluția unui electrolit [1]:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}, \qquad (1)$$

P și p fiind considerate de Nernst presiuni efective.

Insuccesul formulei lui Nernst de a calcula valoarea tensiunii de descompunere a electroliților tari a impus noțiunea de activitate, introdusă de G. N. Lewis în anul 1907, care satisface atît legea gazelor, cît și legea maselor:

$$e = e^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a, \qquad (2)$$

în care:

e° este valoarea potențialului normal de electrod, cînd activitatea ionilor din soluție este egală cu unitatea;

a — coeficientul de activitate.

N. Vasilescu-Karpen [2] atribuie insuccesul formulei lui Nernst omiterii energiei potențiale a ionilor. Notînd această energie cu θ, el ajunge la relația:

$$\theta = RT \ln e. \qquad (3)$$

Lucrul mecanic total, respectiv valoarea tensiunii de descompunere este dată de relația:

$$e = \frac{2v}{u+v}\left(RT \ln \frac{C_1}{C_2} + \theta_1 - \theta_2\right), \qquad (4)$$

în care: $\frac{v}{u+v}$ este n echivalenți care trec de la concentrația C_1 la concentrația C_2.

Energiile θ pot fi determinate după aceleași experimente care determină coeficientul a.

Valoarea lui θ a fost găsită de Debye și Hückel [3] ca fiind proporțională cu $\sqrt{C}$.

J. Thomson calculează valoarea tensiunii de descompunere plecînd de la entalpia liberă a procesului:

$$\Delta H = \Delta G \qquad (5)$$

Căldura de reacție fiind egală cu entalpia liberă a procesului:

$$\Delta H = -enF, \text{ Vc} \qquad (6)$$

valoarea tensiunii de descompunere este dată de relația:

$$e = \frac{-\Delta H}{nF\ 0{,}2391} \qquad (7)$$

Ținînd seama de fenomenele termice care se produc la contactul electrozilor cu electrolitul, H. von Helmholtz și J. Willard Gibbs ajung la relația:

$$e = \frac{-\Delta H}{nF} + T\frac{dE}{dT}, \qquad (8)$$

în care:

ΔH este variația entalpiei în reacția chimică care are loc în celula de electroliză;

$\frac{dE}{dT}$ — coeficientul de temperatură.

Determinînd factorul electrocinetic în deplasarea unei particule într-un cîmp electric, măsurată prin imobilizarea particulelor migratoare printr-un cîmp antagonist, I. Ciochină și C. Calistru [4] propun o nouă ecuație de determinare a tensiunii de descompunere a electroliților:

$$e = \frac{Qe'}{n\ 23\,033} = \frac{Q}{23\,033\ n}, \text{ V}, \qquad (9)$$

în care 23 033 reprezintă energia de declanșare a mișcării în cîmpul unitate pentru descompunerea a doi ioni legați prin energia Q.

Aplicînd ecuațiile (2), (7), (8) și (9) la electroliza unei soluții de clorură de sodiu se obțin valorile din tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt. A	Ecuația folosită B	Valoarea tensiunii de descompunere calculată, V C	
		în celule cu diafragmă D	în celule cu catod de mercur E
1	Nernst	2,168	3,13
2	Thomson	2,33	3,40
3	Gibbs-Helmholtz	2,211	3,281
4	Ciochină-Calistru	2,335	3,405

Din examinarea tabelei rezultă o neconcordanţă între valorile calculate, fapt care dovedeşte că cercetarea fundamentală în cunoaşterea şi determinarea tensiunii de descompunere a soluţiilor concentrate de clorură de sodiu şi a electroliţilor în general nu este pe deplin epuizată.

Ecuaţiile formulate definesc procesul fără să înlăture ansamblul fenomenelor care îl însoţesc, din care cauză condiţiile teoretice-limită în care desfăşurarea procesului de electroliză ar putea să aibă loc nu pot fi definite.

Exprimarea căldurii secundare în ecuaţia lui Gibbs-Helmholtz sub forma $T\frac{dE}{dT}$ omite valoarea lucrului mecanic care însoţeşte procesul. Prin determinarea cîmpului antagonist, ecuaţia Cio-chină-Calistru însumează şi alţi factori care însoţesc procesul. Definind drept o constantă valoarea factorului electrocinetic, valorile găsite verifică ecuaţia lui Thomson fără să înlăture deficienţele acesteia.

Determinarea tensiunii de descompunere a electroliţilor are în exploatarea industrială o valoare practic limitată de posibilitatea de a se cunoaşte cît anume din energia consumată în cursul procesului se pierde o dată cu fenomenele care îl însoţesc, precum şi măsurile care pot fi luate în vederea reducerii acestora.

În literatura de specialitate valoarea tensiunii de descompunere determinată cu ecuaţiile (2), (7), (8) şi (9) este considerată unanim ca tensiune minimă la care poate avea loc descompunerea electrolitului.

Pentru realizarea procesului de electroliză este necesară aplicarea unei tensiuni mai mari care să învingă suma fenomenelor în parte cunoscute, care fac ca potenţialul de depunere al ionilor din electroliţi să aibă altă valoare decît aceea corespunzătoare unei intensităţi de curent neglijabile.

Dintre fenomenele cunoscute, manifestate în electroliza clorurii de sodiu, numai polarizarea de concentraţie şi polarizarea electrochimică au reţinut atenţia cercetătorilor.

Deplasarea potenţialului de echilibru spre valori mai pozitive sau negative, ca urmare a reacţiilor chimice şi a altor fenomene care au loc în vecinătatea electrozilor şi în electrolit, a dus la interpretarea dependenţei supratensiunii de creşterea densităţii de curent (fig. 1), de starea suprafeţei electrodului (fig. 2), de creşterea temperaturii (fig. 3), de concentraţia electrolitului etc.

Ca urmare au fost stabilite o serie de legi ale cineticii electrochimice [5, 6 şi 7] extinse şi la alte reacţii de acest gen. S-a convenit ca noţiunea de supratensiune să cuprindă excesul de valoare absolută a tensiunii de depunere electrolitică asupra valorii de potenţial calculată după fenomenele de reversibilitate.

Industrial, prin supratensiune se înţelege suma căderilor de tensiune, în parte cunoscute, care fac ca valoarea tensiunii de depunere şi punere în libertate a sodiului şi a clorului la electrozi să difere de potenţialul de descărcare.

Fără să i se cunoască îndeajuns cauza care îl generează, fenomenul de supratensiune, manifestat

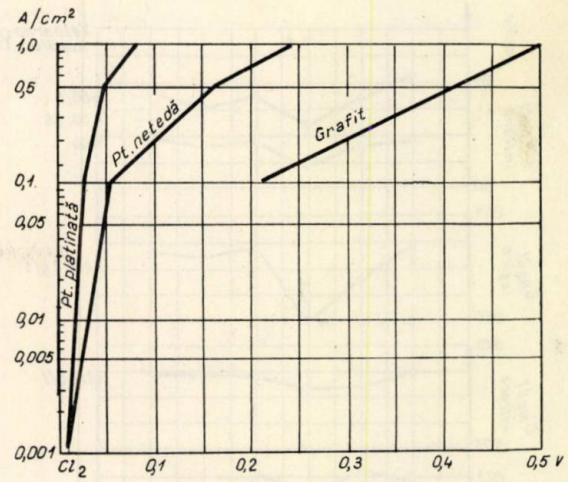


Fig. 1.

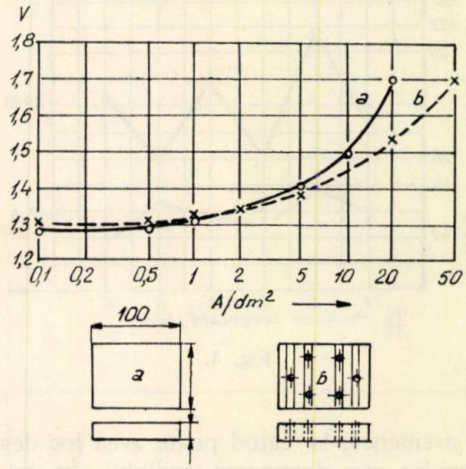


Fig. 2.

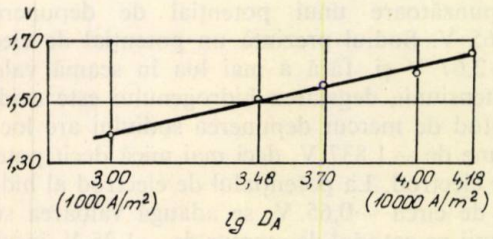


Fig. 3.

în procesul de electroliză a clorurii de sodiu în condiţii curente de exploatare, şi al potenţialului de electrozi, a fost aşezat la baza desfăşurării procesului de electroliză ca atare.

După cum reiese şi din figura 3, clorul necesită un potenţial de electrod de 1,505 V la 62°C într-o soluţie concentrată de NaCl şi sub o densitate de curent de circa 3 000 A/m². Supratensiunea de descărcare fiind de 0,345 V, potenţialul de depunere este de 1,85 V. Potenţialul de electrod al oxigenului este de numai 0,82 V, în schimb prezintă o supratensiune de 1,17 V, deci un potenţial de depunere de 1,99 V, adică mai ridicat decît cel al clorului, fapt pentru care degajarea clorului este inerentă.

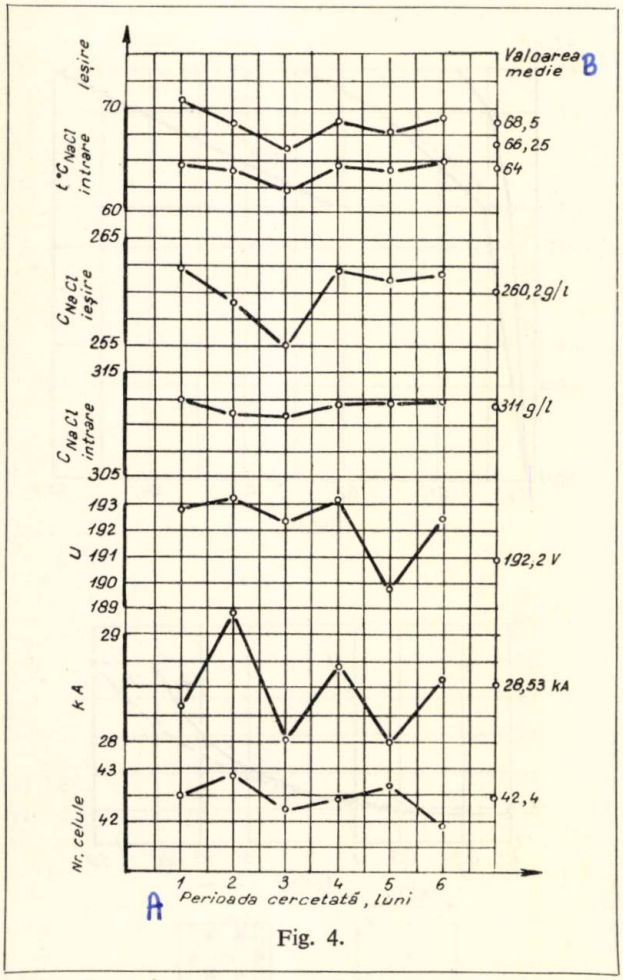


Fig. 4.

De asemenea, la catod poate avea loc degajarea hidrogenului sau depunerea sodiului. În celule cu catod de fier, potențialul de electrod al hidrogenului este de −0,415 V și o supratensiune de −1,15, corespunzătoare unui potențial de depunere de −1,565 V. Sodiul prezintă un potențial de electrod de −2,67 V și, fără a mai lua în seamă valoarea supratensiunii, degajarea hidrogenului este evidentă. Pe catod de mercur depunerea sodiului are loc la o tensiune de −1,837 V, deci mai mică decît potențialul de electrod. La potențialul de electrod al hidrogenului de circa −0,65 V, se adaugă valoarea supratensiunii pe catodul de mercur de −1,35 V, însumînd o tensiune totală de −1,98 V, creîndu-se astfel condiții pentru depunerea sodiului.

Toate celulele folosite în exploatarea industrială manifestă fenomenul de supratensiune la potențialul anodului și al catodului funcție de condițiile tehnologice, hidrodinamice și constructive în care procesul de electroliză are loc. Valorile supratensiunii găsite au la bază experimentări întreprinse în condiții de laborator și industriale. Exprimate în funcție de densitatea de curent, ele reflectă parțial procesul în sine, și, ca urmare, tensiunea de depunere pe electrozi, în majoritatea cazurilor, este mai mare sau mai mică decît valorile indicate în literatura de specialitate.

Încercările unor cercetători [8] de a găsi o relație între fenomenul supratensiunii hidrogenului și distanța interatomică sau coeficientul de compresivitate al metalelor, ca și de alți factori [9] se dovedesc limitate la interpretarea supratensiunii clorului pe anod de grafit.

Conductivitatea caracteristică electroliților fiind de natură ionică, depinde în primul rînd de concentrația acestora, de gradul de disociere, de numărul de sarcini purtate și de viteza lor.

În industrie, conductivitatea electroliților se determină cu ajutorul legii lui Ohm:

$$E = I\frac{l}{cs}, \qquad (10)$$

în care:

l este distanța între electrozi, cm;
s — suprafața secțiunii de trecere a curentului, cm^2;
c — conductivitatea electrolitului, $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$.

Aplicarea legii lui Ohm în calculul căderii de tensiune prin electrolit nu duce la rezultate exacte, datorită prezenței bulelor de clor și altor cauze mai puțin cunoscute.

În cercetările întreprinse de autor s-a urmărit determinarea pierderilor de tensiune în electrolit și în conductoarele anodice și catodice, prin măsurători efectuate asupra normelor regimului tehnologic de exploatare și asupra căderilor de tensiune la îmbinările conductoarelor.

Rezultatul cercetărilor tehnologice extinse pe o perioadă de 180 de zile de exploatare a unei instalații de electroliză formată din 44 de electrolizoare montate în serie, cu catod de mercur și instalații anexe, sînt arătate în figura 4. Punctele marcate în abscisă reprezintă valori medii lunare.

Măsurători întreprinse la un interval de 2—3 săptămîni asupra temperaturii de intrare și ieșire a amalgamului și a conținutului în sodiu al acestuia au dus la următoarele valori medii:

Temperatura la intrarea în electrolizor	64,5°C
Temperatura la ieșirea din electrolizor	69°C
Conținutul în sodiu în amalgam	0,147%

Tabela 2

CĂDEREA DE TENSIUNE ÎN BARELE DE CURENT ANOZI ȘI CATOD

Măsurători întreprinse	Intensitatea, A	Rezist. echival., $\Omega\cdot10^6$	Căderea de tensiune, mV
Bare pozitive	28 530	18,46	526
Bare colectoare	28 530 / 6	7,32	34,8 × 42,4 = 1 475
Benzi anodice	28 530 / 48	29,2	17,3 × 42,4 = 733
Barele de legătură între celule	28 530	5,67	161 × 44,0 = 7 084
Barele de legătură între serii	28 530	15,6	445
Barele negative	28 530	24,51	698
Anozii de grafit	28 530	0,236	6,75 × 42,4 = 286,2
Catodul de mercur	28 530	$10^{-3}\cdot0,25$	0,007 × 42,4 = 2,9
		Total:	11 250,1

$E_{bare+anod+catod}$ = 11 250,1/42,4 = 265 mV

Cantitatea de căldură rezultată în proces din interpretarea legii lui Joule:

$$Q = 2{,}389 \cdot 10^{-4} R_e I^2, \text{ kcal/h}, \qquad (11)$$

în care:

R_e este rezistența electrolitului, Ω·cm;

I — intensitatea curentului, A,

însumează căldura antrenată de următorii cinci termeni ai bilanțului termic:

$$Q = (q_{2\cdot e} - q_{1\cdot e}) + (q_{2\cdot Hg} - q_{1\cdot Hg}) + \\ + q_{Cl} + q_{H_2O} + q_r + q_p, \qquad (12)$$

în care:

$q_{1,2\cdot e}$ este căldura electrolitului la intrare și ieșire din electrolizor, kcal/h;

$q_{1,2\cdot Hg}$ — căldura amalgamului la intrare și ieșire din electrolizor, kcal/h;

q_{Cl} — căldura antrenată de clorul gazos, kcal/h;

q_{H_2O} — căldura scoasă cu vaporii de apă antrenați din electrolizor, kcal/h;

q_r — căldura pierdută prin radiație, kcal/h, rezultată din interpretarea ecuației lui Stefan și Boltzman la o temperatură medie măsurată la suprafața electrolizorului de 35°C;

q_p — căldura pierdută, neidentificată.

Așa cum rezultă din măsurătorile întreprinse, valoarea totală a căldurii antrenate este de 9 640 kcal/h, din care 41,9% cu electrolitul, 25,0% cu amalgamul, 2,78% cu clorul gazos, 5,50% cu apa antrenată de clor, 23,80% prin radiație și 1,02% neidentificat.

Rezistența electrolitului, așa cum rezultă din interpretarea ecuației (11), este de:

$$R_e = \frac{Q}{2{,}389 \cdot 10^{-4} \cdot I^2 \cdot t} = 0{,}00001378\ \Omega\cdot\text{cm},$$

și corespunde unei căderi de tensiune prin electrolit egală cu 393 mV.

Practic, căderile de tensiune ale curentului continuu în conductoarele anodului și catodului, ca și la îmbinările acestora, ar trebui să fie neglijabile, ca urmare a distanțelor relativ mici. La valori ridicate ale curentului electric aceste căderi devin apreciabile. Căderea de tensiune în barele de curent, anozi și catod este dată în tabela 2.

Determinarea căderilor de tensiune în punctele de îmbinare a conductoarelor a fost efectuată cu un milivoltmetru de curent continuu clasa 0,5 cu oglindă, având eroarea de citire ± 0,1 mV la scara de măsurare a aparatului de 60 mV. Pentru multiplicarea scalei

Tabela 3

CĂDERI DE TENSIUNE ÎN PUNCTELE DE ÎMBINARE A CONDUCTOARELOR

Măsurători întreprinse 1	Intensitate, A 2	Rezistență echivalentă, Ω·10⁶ 3	Căderi de tensiune, mV 4
Bare principale 5	28 500	8,56	243
$E_{intr.} + E_{sep.}$	28 500	9,18	261
Bare de legătură 6	28 500	25,80	736
		Total:	1 240

$E_{\text{îmbinare bare}} = 1\,240/43 = 28{,}8$ mV.

au fost folosite rezistențe adiționale-etalon. Valoarea internă a cordoanelor cu armături sudate a fost de 0,1% din rezistența aparatului.

Printr-o judicioasă amplasare s-a urmărit ca prin rotirea aparatului să se înlăture influența cîmpului magnetic al circuitului de curent continuu de către locurile în care componenta orizontală ar influența magnetul permanent al acestuia. Simultan, s-a determinat și temperatura îmbinării ca fiind o măsură indicativă a pierderilor de energie.

Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 3.

Valoric, căderea de tensiune în punctele de legătură a baretelor cu placa anodică este în medie de 40 mV (fig. 5), la care se adaugă căderea de tensiune în punctele de legătură cu bara de distribuție, în medie de 26 mV (fig. 6), în total 66 mV.

Căderea de tensiune la contactul baretelor cu electrozi, măsurate în 96 de puncte pe celulă, este în medie de 95 mV (fig. 7).

Rezumînd, bilanțul unui electrolizor, după cum rezultă din cercetările întreprinse timp de 6 luni, este dat în tabela 4.

Bilanțul verifică datele obținute în cercetările întreprinse asupra normelor regimului tehnologic (fig. 4).

Tabela 4

BILANȚUL DE TENSIUNE AL UNUI ELECTROLIZOR CU CATOD DE MERCUR EXPLOATAT SUB O DENSITATE DE CURENT DE CIRCA 3 000 A/m²

	mV	%
Potențialul de descărcare al clorului 1	1 320	29,18
Potențialul de descărcare al sodiului 2	1 810	39,91
Supratensiunea clorului *f (Dc)* 3	183	4,03
Supratensiunea clorului pe anozi de grafit 4	345	7,61
Supratensiunea sodiului *f (Dc)* 5	27	0,59
Căderea de tensiune în electrolit 6	393	8,67
Căderea de tensiune în conductoare: anozi și catod 7	265	5,84
Căderea de tensiune în punctele de îmbinare a conductoarelor 8	28,8	0,63
Căderea de tensiune în punctele de legătură a baretelor 9	66	1,45
Căderea de tensiune în punctele de legătură a bolțului de cupru cu electrodul 10	95	2,09
	4 537,8	100,00

4 537,8/42,4=191,19 V

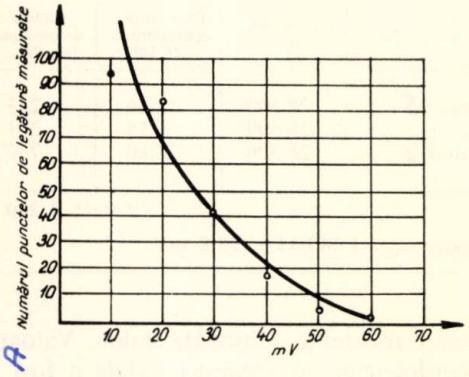


Fig. 5.

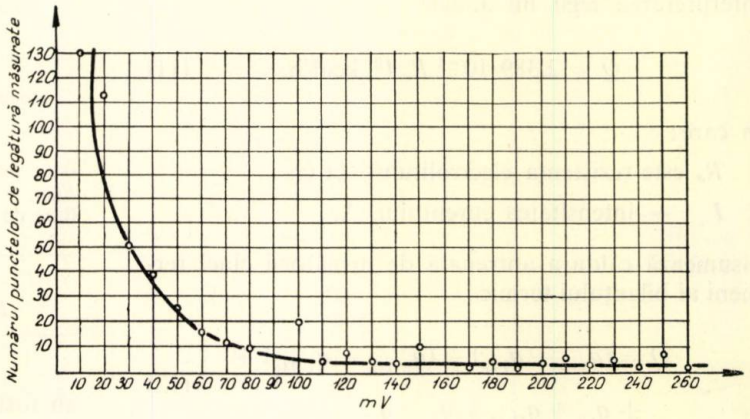


Fig. 6.

Valorile obținute, privind cunoașterea tensiunii de descompunere a electrolitului, însumează trei termeni ai consumului tehnologic de energie:

$$W = (E_k + E_x + E_y)\ I,\ \text{kWh/t}$$

în care:

E_k — cuprinde valoarea energiei cerute de potențialul de descărcare al clorului și al sodiului; este o constantă independentă de regimul tehnologic, hidrodinamic și constructiv în care are loc procesul;

E_x — însumează energia cerută de supratensiunea anodului și a catodului, căderea de tensiune prin electrolit corespunzător distanței optime între electrozi, căderea de tensiune în conductoare, anozi și catod în condiții tehnologice, hidrodinamice și constructive date, proprii procedeului, electrolizorului și instalației exploatate;

E_y — energia pierdută ca urmare a căderii de tensiune în electrolit, corespunzător creșterii distanței între electrozi, a căderii de tensiune la îmbinări și contacte, precum și în urma schimbărilor survenite în tehnologia de exploatare a procesului.

$$I = \frac{1 \times 1\,000\,000}{1{,}323 \times 1\,000\ \eta_c}$$

Rentabilitatea unui electrolizor, precum și perfecționările aduse în timp rămîn strîns legate de valoarea factorului E_x, în timp ce rentabilitatea exploatării procesului în cadrul unei instalații date de factorul E_y.

În expresie numerică, valoarea celor doi factori în cercetările întreprinse reprezintă 1 402,8 mV, însumînd anual pe toată instalația un consum de 13 450 000 kWh. Interesul manifestat pe plan mondial [10, 11 și 12] în perfecționarea procedeelor de fabricare, ca și al electrolizoarelor, mai ales sub aspectul creșterii intensității de lucru, a densității de curent și al reducerii consumului de energie, se dovedește pe deplin justificat.

Reglarea periodică a distanțelor între electrozi a fost una dintre măsurile care s-au impus în exploatarea industrială în ultimii 40 de ani. Automatizarea procesului de reglare a anozilor, deși avantajoasă, nu a dus la rezultatele așteptate, ca urmare a mediului corosiv și a altor greutăți de ordin tehnic.

Reducerea căderilor de tensiune la contacte destul de numeroase, la majoritatea celulelor industriale, se realizează prin curățare mecanică. Metoda duce în final la reducerea dimensiunilor barelor de curent. Rezultate bune au fost obținute prin cositorirea contactelor. Căderea de tensiune în aceste condiții scade sub 30 mV la barele principale și baretele de ramificație. Pe întreg ansamblul unei celule, căderea de tensiune în contacte însumează, la o funcționare normală, 0,1 V. Reducerea căderilor de tensiune sub această valoare a putut fi realizată printr-o cuprare la rece după o prealabilă curățare și argintare, în care caz pierderea de tensiune pe contact scade sub 15 mV.

Legătura anod — baretă de cupru, realizată prin înșurubare cu ajutorul unui bolț de cupru, practicat în masa grafitului, constituie sursa cea mai des întîlnită a pierderilor de tensiune. Eliminarea în parte a acestui neajuns s-a realizat prin introducerea în locașul filetat a unui material convenabil sub formă de praf care, în timpul înșurubării, permite realizarea unui contact electric bun. Rezistența între grafit și cupru depinde de presiunea cu care sînt strînse

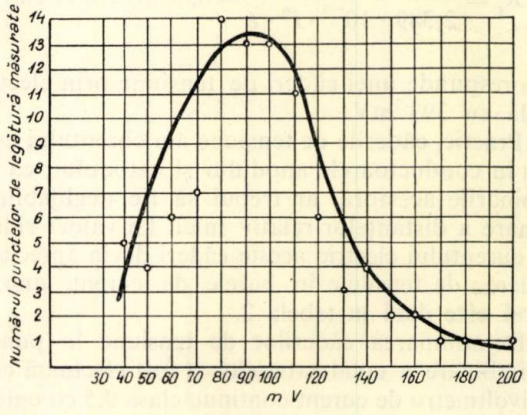


Fig. 7.

piesele de legătură. Rezultate bune au fost obținute la o presiune de 70 kg/cm² (fig. 8).

O estimare corectă a pierderilor de energie într-o instalație de electroliză mai cuprinde pierderile de curent în exterior prin izolații și pierderile de curent interioare, ca urmare a reacțiilor secundare.

Tensiunea de lucru a unui electrolizor este relativ mică, și sub acest aspect izolarea nu constituie o problemă. Practic, însă, la o instalație de electroliză însumînd un număr mare de celule instalate în serie, tensiunea crește la sute de volți, și problema îndepărtării acestui neajuns devine greu de rezolvat.

Punerea la pămînt a cuvei și a pilei aflate permanent sub tensiune nu are loc atît datorită neîngrijirii izolatoarelor (de obicei construite din porțelan), cît, mai ales, datorită conductelor prin care curg fluidele tehnologice, care, dacă se aleg din materialele cele mai rezistente, nu sînt și cele mai bune izolante. Pe de altă parte, însăși electrolitul și produsele rezultate în urma procesului constituie elemente bune conducătoare de curent.

În mod obișnuit, pe traseul conductelor se urmărește montarea cît mai aproape de celulă a unor tronsoane izolante, din PVC, ebonită, cauciuc sau gresie; pentru fluide bune conducătoare de electricitate se folosesc întrerupătoare de jet.

Eficacitatea întreruperii scurgerilor de curent depinde, în mare măsură, de modul în care se realizează dispersarea vînei de lichid și de folosirea proprietăților dielectrice ale aerului, drept izolant.

O atenție importantă s-a acordat și echipamentului anexă electrolizorului (motorul pompei folosit la recircularea mercurului, rețeaua de curent alternativ etc.) în vederea izolării. Cu toate eforturile depuse în acest scop nu s-a reușit încă, eliminarea totală a pierderilor de tensiune. S-a constatat prezența curenților tehnici în conductele din subsolul clădirii, în solul acesteia și în armăturile halei. Liniile de forță ale cîmpului care iau naștere nu pot fi ușor precizate.

Independent de forma cîmpului electric, existența pierderilor de tensiune rămîne una dintre problemele parțial rezolvate în prezent.

Reacțiile secundare se fac simțite în procesul de electroliză prin prezența hidrogenului în spațiul anodic, a hipocloritului și a cloratului în electrolit. Alături de hipoclorit și clorat se formează și clorură de sodiu. Formarea sării, ca și scoaterea unei cantități de sodiu din amalgam sub formă de hidroxid, în celula de electroliză, presupun un consum suplimentar de energie.

Reducerea consumului de energie în exploatarea industrială a unei instalații de electroliză depinde de cauzele mai puțin cunoscute ale fenomenelor de supratensiune anodică și catodică care însoțesc procesul, de factorii tehnologici hidrodinamici și constructivi în care are loc, de căderile de tensiune la îmbinări și contacte, de pierderile de curent în exteriorul instalației și în interiorul electrolizorului și de eficacitatea măsurilor întreprinse privind înlăturarea lor.

Rezultatele obținute prezentate în această lucrare se referă la exploatarea unei instalații de electroliză cu catod de mercur. În condiții date de exploatare căderea de tensiune prin electrolit s-a determinat prin cercetarea normelor regimului tehnologic de

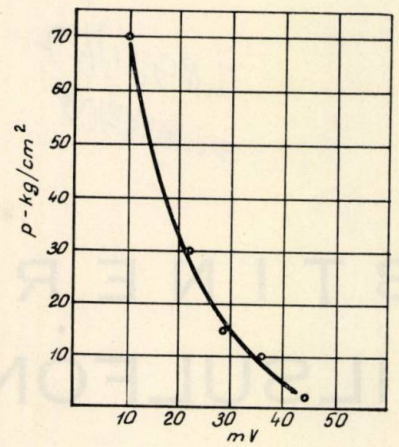


Fig. 8.

exploatare pe o perioadă de șase luni, din interpretarea legii lui Joule, înlăturînd astfel erorile rezultate din aplicarea legii lui Ohm, ca urmare a prezenței bulelor de clor, distanței între electrozi în continuă schimbare și a altor cauze mai puțin cunoscute.

În scopul cunoașterii consumului de energie, s-a procedat la determinarea căderilor de tensiune în materialul constructiv al electrolizorului, în conductoarele de curent continuu și la îmbinările acestora. Datele obținute fac obiectul unui bilanț complet al pierderilor de tensiune.

Bilanțul de tensiune verifică consumul de energie industrial înregistrat în perioada cercetată, din care 69% este necesar pentru desfășurarea procesului de electroliză ca atare și 31% pentru supratensiunea procesului, căderea de tensiune, prin electrolit, în materialul constructiv al electrolizorului, în echipamentul-anexă prin care are loc furnizarea energiei electrice și cauze locale, ca urmare a schimbărilor survenite în timp în tehnologia de exploatare.

Intensificarea și rentabilitatea exploatării procesului de electroliză în condiții industriale, date de exploatare, rămîn o funcție strîns legată de eficacitatea măsurilor întreprinse menite să înlăture cauza și producerea fenomenelor care îl însoțesc.

Bibliografie

1. Atanasiu, I. A. și Facsko, G. Electrochimiei, principii teoretice. București, Ed. tehnică, 1958, p. 196.
2. Vasilescu-Karpen, N. Fenomene și teorii noi în electrochimie și chimie fizică. București, Ed. Academiei, 1957, p. 60.
3. Darmois, E. Les électrolytes forts. Congrès international d'électricité. Paris, 1932.
4. Ciochină, I. și Calistru, C. Buletinul Institutului politehnic-Iași, seria 1939.
5. Atanasiu, I. A. Manual de electrochimie generală. București, Ed. didactică și pedagogică, 1963, p. 105.
6. Gaertner, V. Electrochimie practique — Gauthier — Villars, Paris, 1955, p. 137.
7. Vasilescu-Karpen, N. Fenomene și teorii noi în electrochimie și chimie fizică. București, Ed. Academiei, 1957, p. 175.
8. Atanasiu, I. A. și Facsko, G. Electrochimie, principii teoretice. București, Ed. tehnică, 1958, p. 351.
9. Căluşaru, A. Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă. București, Ed. Academiei, 1962, p. 37.
10. Hass, K. Stand sowieneueste technische Entwicklung auf dem Gebiete der wassrigen Chloralkali — Elektrolyse. În: Chem. Ing. Technik, **34**, nr. 5, mai 1962, p. 337—345.
11. Schmidt, H. și Holzinger, F. Neue Entwicklungen bei der Chlor — Elektrolyse nach dem Quecksilber — Verfahren und bei der Verflüssigung von Chlor. În: Chem. Ing. Technik. **35**, nr. 1, 1963, p. 37—47.
12. Ibl, N. și Adam, E. Optimierung in der elektrochemischen Verfahrenstechnik. În: Chem. Ing. Technik, **37**, nr. 6, iun. 1965, p. 573—581.

J. Herşcovici, E. Meroiu, M. Smorjevshi şi D. Sireteanu

2891/67
LEFORDITVA

OBŢINEREA ALILSULFONATULUI DE SODIU

Derivaţii sulfonici nesaturaţi se folosesc în mod curent drept comonomeri pentru îmbunătăţirea calităţii fibrelor acrilice, în special a higroscopicităţii, afinităţii pentru coloranţi, stabilităţii la lumină şi căldură şi a caracteristicilor antistatice [1—4].

Se mai indică utilizarea copolimerilor de acest tip la modificarea fibrelor de celuloză [5], la obţinerea de preparate antistatice pentru poliamide [6] etc.

În tabela 1 sînt prezentate clasele de monomeri sulfonici descrise în literatura de specialitate, precum şi reprezentanţii lor mai importanţi. Dintre aceştia cele mai largi utilizări le are acidul alilsulfonic sub formă de sare de sodiu stabilă. Alilsulfonatul de sodiu a mai fost propus ca adaos în băi de electroliză pentru obţinerea depunerilor lucioase de nichel [7], iar acidul liber drept catalizator în unele reacţii de esterificare [8].

În această lucrare se descrie obţinerea alilsulfonatului de sodiu, printr-o tehnologie elaborată în cadrul unor lucrări ale Institutului de cercetări chimice, consacrate copolimerilor ternari ai acrilonitrilului.

1. Sintezele alilsulfonatului de sodiu

Principala metodă de obţinere a alilsulfonatului este reacţia halogenurilor de alil cu sulfit de sodiu:

$$CH_2 = CH—CH_2X + Na_2SO_3 \rightarrow CH_2 = CH—CH_2— — SO_3Na + NaX$$

În sinteza alilsulfonatului de sodiu se foloseşte de obicei clorură de alil, deşi are o reactivitate mai scăzută [9, 10], randamentul în produs pur recristalizat fiind de circa 53% [11]. Bromura de alil reacţionează în mod analog, cu deosebirea că se obţine o sare dublă stabilă, $C_3H_5SO_3Na.NaBr$, din care bromura de sodiu poate fi îndepărtată numai prin prelucrări laborioase [12].

Alilsulfonatul de sodiu marcat a fost sintetizat în mod similar, folosînd $Na_2S^{35}O_3$. Tot o sare dublă se obţine dacă se foloseşte iodură de alil.

Reacţia menţionată constituie o aplicare a metodei generale de sinteză a derivaţilor sulfonici prin reacţia halogenurilor organice cu sulfiţii alcalini (Strecker, 1868). Radicalul organic se fixează direct la atomul de sulf, fără formarea vreunui intermediar [14], reactivitatea carbonului de care este legat atomul de halogen scăzînd în ordinea primar > secundar > terţiar.

Prezenţa simultană în moleculă a halogenului şi a unei duble legături, despărţite printr-o grupare metilenică, putînd da un carbocation stabilizat, face ca halogenurile de alil să reacţioneze uşor atît după cinetici de ordinul I cît şi de ordinul II.

Deşi clorura de alil reacţionează la fel în dizolvanţi aprotici dipolari, din considerente tehnologice se preferă efectuarea reacţiei într-un mediu protic — amestec apă — etanol —, deşi simultan cu reacţia principală are loc şi solvoliza, care decurge cu viteză apreciabilă.

Alte sinteze, cum ar fi:

— reacţia iodurii de alil cu dietilsulfit în prezenţă de hidroxid de potasiu [15]:

$$CH_2 = CH—CH_2I + SO_3(OC_2H_5)_2 + 2KOH \rightarrow CH_2 = CH— — CH_2— SO_3K + KI + 2C_2H_5OH$$

— reacţia în tub închis a bisulfitului de amoniu cu alcool alilic:

$$CH_2 = CH—CH_2OH + NH_4 \cdot HSO_3 \rightarrow CH_2 = CH— — CH_2— SO_3NH_4$$

sarea de amoniu fiind transformată în sare de sodiu prin intermediul alilsulfonatului de bariu greu solubil [16]:

— oxidarea alilmercaptanului:

$$CH_2 = CH — CH_2SH \xrightarrow{O} CH_2 = CH — CH_2SO_3H$$

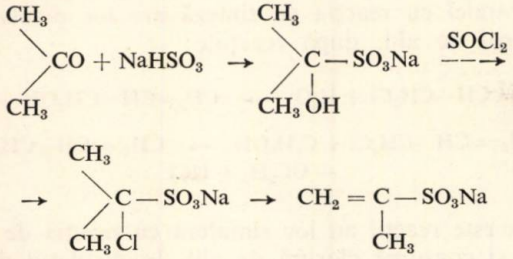
prezintă un interes limitat.

Cei doi izomeri ai acidului alilsulfonic au fost preparaţi după cum urmează [17]:

— acidul 1-propilen-1-sulfonic, prin reacţia 1- sau 2-propanolului cu oleum 65%, cu formare de sulfat de izopropil, care se sulfonează şi se scindează:

$$CH_3 — CH_2 — CH_2OH \rightarrow CH_3 — CH = CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH(OSO_3H)CH_3 \rightarrow CH_3CH(OSO_3H)CH_2SO_3H \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 — CH = CHSO_3H$$

— acidul 1-propilen-2-sulfonic, din acetonă prin intermediul derivatului bisulfitic, care, tratat succesiv cu clorură de tionil și cu hidroxid de sodiu, dă 1-propilen-2-sulfonat de sodiu:



Prin reacții asemănătoare ale clorurii de metalil [9] sau prin sulfonarea directă a izobutilenei cu aduct SO_3 — dioxan [18] sau SO_3 — piridină [19] în dicloretan, urmată de trecere în sare de bariu și tratare cu sulfat de sodiu, se sintetizează metalilsulfonatul de sodiu.

Acizii alilsulfonici, obținuți prin acidularea sărurilor de sodiu, sînt lichide siropoase instabile.

2. Tehnologia obținerii alilsulfonatului de sodiu, materii prime

S-au folosit sulfit de sodiu STAS 4780-62, cal. I, cu conținut în Na_2SO_3 de minimum 95,0%, cu maximum 0,015% Fe, maximum 0,08% reziduu insolubil în apă și maximum 0,002% metale grele (ca Pb), avînd un conținut în metale grele mai redus decît cel corespunzător sulfitului de sodiu cristalizat STAS 4779-55 și mai puțină apă; alcool etilic purificat STAS 4523-54 de minimum 93,85% gr. Pentru apă se propune apa potabilă STAS 1342-61, în scopul evitării substanțelor organice eventuale din apa de condens (ulei etc.) și a sărurilor.

Puritatea clorurii de alil trebuie să fie de minimum 97%, puritatea uzuală a produsului destinat sintezelor organice (epiclorhidrină, glicerină).

Procesul tehnologic. Lucrînd după indicațiile din literatura de specialitate s-a preparat o suspensie fină de sulfit de sodiu prin adăugarea de etanol peste o soluție de sulfit în apă, cu agitare puternică. Peste suspensia încălzită la 44—45°C, s-a picurat clorură de alil, sub un reflux moderat; după aceasta temperatura s-a ridicat treptat la 60°C și s-a menținut astfel timp de 2 ore. Soluția rezultată a fost evaporată la sec în vid, iar din reziduu s-a separat alilsulfonatul pur prin extracție cu etanol absolut la cald. După filtrare, la răcire, din filtrat cristalizează alilsulfonatul de sodiu.

Acest procedeu tehnologic a suferit o serie de modificări. Întrucît încercările de a realiza reacția în dizolvanți ai alilsulfonatului care să nu provoace solvoliza clorurii de alil (dimetilformamidă, dimetilsulfoxid) nu au dat rezultate, s-a păstrat mediul de reacție apos, alcoolic, dizolvînd sulfitul de sodiu în apă și picurînd peste el, sub agitare, o soluție de clorură de alil în etanol. În acest fel s-a simplificat manipularea clorurii de alil, controlul reacției exoterme fiind facilitat, iar mediul de reacție rămînînd omogen pînă aproape de sfîrșitul reacției.

Evaporarea totală la sec a fost înlocuită cu o concentrare, recuperîndu-se prin distilare etanolul și o parte din apă. Sărurile anorganice (clorură de

Tabela 1

TIPURI DE DERIVAȚI SULFONICI NESATURAȚI

Tipul de compuși	Reprezentant
$CH_2=CZ-(CH_2)_m-SO_3X$	$CH_2=CH-SO_3H$ acid vinilsulfonic
	$CH_2=CH-CH_2-SO_3H$ acid alilsulfonic
	$CH_2=C(CH_3)-CH_2-SO_3H$ acid metalilsulfonic
$CH_2=CZ-C_6H_2(Y)(R)(CH_2)_n-SO_3X$	$CH_2=CH-C_6H_4-SO_3H$ acid stirensulfonic
	$CH_2=C(CH_3)-C_6H_4-SO_3H$ acid α-metil-stirensulfonic
$CH_2=CZ\cdot COO(CH_2)_p-SO_3X$	$CH_2=CHCOOCH_2SO_3H$ acid acriloximetilensulfonic
$CH_2=CZ-CONH(CH_2)_p-SO_3X$	$CH_2=CH-CONHCH_2-SO_3H$ acid acrilamido-*N*-metilensulfonic
$CH_2=CZ-CH_2NH(CH_2)_p-SO_3X$	$CH_2=CH-CH_2-NH\cdot CH_2-SO_3H$ acid propenilamino-*N*-metilsulfonic

X = H, alchil, metal alcalin.
Y = H, Cl, Br, grupă aromatică bivalentă, grupă alchilenică sau polimetilenică.
Z = H, alchil C_1—C_4.
m, n p, = numere întregi, cu valori 0—2, 0—1 și 1—2 resp.

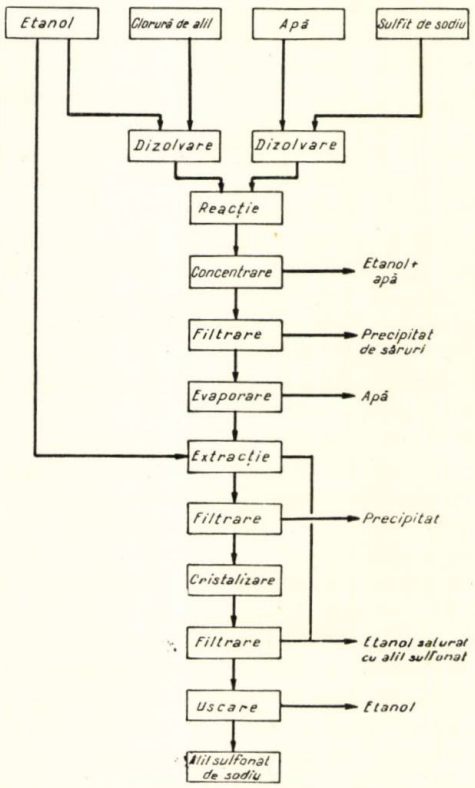


Fig. 1. Schema tehnologică.

sodiu, sulfit de sodiu nereacționat, sulfat de sodiu) precipită parțial și sînt filtrate. Din reziduul rămas după evaporarea la sec a filtratului, alilsulfonatul de sodiu pur se extrage cu alcool de 96% cald, din care cristalizează la răcire. Schema procesului tehnologic adoptat este arătată în figura 1.

Parametrii. În tabelele 2 și 3 sînt date principalele experiențe care determină valorile optime ale parametrilor reacției.

Temperatura de reacție determină implicit și presiunea. S-a ales efectuarea sintezei la presiune normală, pentru a se evita dificultățile legate de o aparatură sub presiune. În acest fel domeniul de temperaturi se restrînge pînă la temperatura de fierbere a clorurii de alil (45,1°C/760 mm col. Hg); nu are sens o coborîre sub această temperatură, deoarece viteza de reacție se micșorează prea mult.

Paralel cu reacția de sinteză are loc dizolvarea clorurii de alil, după reacțiile:

$$CH_2 = CH—CH_2Cl + H_2O \rightarrow CH_2=CH—CH_2OH + HCl$$

$$CH_2 = CH—CH_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH—CH_2— — OC_2H_5 + HCl$$

Aceste reacții au loc simultan cu reacția de sinteză și consumă clorură de alil. În distilatul de la concentrarea amestecului de reacție a fost pusă în evidență o nesaturare organică, fără halogen, care se atribuie produselor de solvoliză. Maximul de nesaturare (circa 0,4 g ca alcool alilic/100 cm³ distilat) apare în fracțiunea 81—86°C/760 mm col. Hg corespunzînd azeotropului alcoolalilic–apă. Din datele privind varierea raportului molar sulfit de sodiu: clorură de alil de la 1 la 1,2, se constată că, pe măsură ce se mărește excesul de sulfit, randamentul în alilsulfonat de sodiu față de clorura de alil scade de la 87 la 80% (la raport apă : etanol 2 : 1). Acest fapt se explică prin următoarele:

— la raport molar 1 : 1 reacția decurge în mediu cvasiomogen pînă aproape de sfîrșit, pe cînd la o concentrație mai mare de sulfit faza solidă apare mai devreme și în cantitate mai mare, perturbînd desfășurarea ulterioară a reacției;

— mărirea concentrației de electrolit are ca urmare scăderea solubilității clorurii de alil în mediul de reacție;

— reacțiile simultane de solvoliză sînt accelerate la concentrații mai mari de electrolit printr-un efect cinetic de ordinul II.

Raportul subunitar de reactanți complică procesul tehnologic prin prezența clorurii de alil în distilatul de la concentrare.

Viteza de reacție a clorurii de alil este mai mare decît a impurităților care o însoțesc. Într-o experiență în care s-a lucrat cu clorură de alil de peste 99% la concentrarea produsului de reacție a fost colectată

Tabela 2

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR SULFIT DE SODIU : CLORURĂ DE ALIL ȘI A CANTITĂȚII DE APĂ ASUPRA RANDAMENTULUI

Raport molar Na_2SO_3 clorură de alil	Apă, ml	Randament *, % mol.
1	274	55,7
	400	87,2
1,1	262	49,9
	302	66,0
	400	80,5
1,2	249	42,60
	328	59,8
	400	80,0

* Față de clorura de alil.

Clorură de alil: 1 mol; etanol: 200 ml; temperatura de reacție: 45°C; temperatura finală: 62°C; timp total de reacție: 5 ore.

Tabela 3

INFLUENȚA TIMPULUI DE REACȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI

Timp total de reacție, h	Randament *, %
1	67,4
3	74,2
4	80,3
5	80,5
7	79,2

* Față de clorura de alil.

Clorură de alil: 1 mol; sulfit de sodiu; 1,1 moli; apă: 400 ml; etanol: 200 ml; temperatura de reacție: 45°C; temperatura finală: 62°C.

o fracțiune de pînă la 47°C, reprezentînd circa 12% din clorura de alil inițială. Analiza cromatografică a acestei fracțiuni a arătat un conținut de 91,7% clorură de alil, indicînd o concentrare a impurităților.

Mediul de reacție trebuie să asigure solubilitatea tuturor reactanților. Apa asigură dizolvarea sulfitului de sodiu, dar solubilitatea clorurii de alil este minimă (0,36% la 20°C). Etanolul solubilizează clorura de alil cu care este miscibil în orice proporție, dar solubilitatea sulfitului de sodiu scade la 50°C sub 0,02% în etanol cu 19% apă [20]. Alegînd un mediu de reacție apă — etanol cu conținut în alcool suficient ca să existe o oarecare solubilitate a clorurii de alil și introducînd-o treptat, alegerea raportului apă — etanol este condiționată de solubilitatea sulfitului de sodiu și de randamentul reacției.

Scăderea solubilității sulfitului de sodiu la 50°C de la 25,6% în apă la circa 1% în etanol — apă 1 : 1 duce la folosirea unor volume foarte mari de dizolvanți pentru realizarea unui mediu omogen. În mediu neomogen, în suspensia de sulfit în apă-etanol 2 : 1 randamentele scad sub 60%.

În varianta tehnologică adoptată, clorura de alil introdusă treptat ca soluție etanolică reacționează inițial rapid cu cantitatea mare de sulfit existentă. Pe măsură ce reacția se încetinește (prin scăderea concentrației de sulfit) conținutul în etanol crește și mărește solubilitatea clorurii de alil, fără ca sulfitul să precipite. În amestecul final etanol — apă circa 1 : 2, atît alilsulfonatul de sodiu cît și clorura de sodiu sînt practic complet solubile (pentru clorura de sodiu, la 25°C, circa 15% gr). La cantitate constantă de etanol-clorură de alil, reducerea cantității de apă (cu ieșirea din domeniul de solubilitate totală a sulfitului) are un efect nefavorabil imediat asupra randamentului, care scade sub 50% la orice raport de reactanți.

3. Condiții de calitate și proprietăți

În literatura de specialitate nu se găsesc indicații asupra purității impuse alilsulfonatului de sodiu. Într-un articol asupra controlului purității produsului

Tabela 4

COMPOZIȚII TIPICE ALE ALILSULFONATULUI DE SODIU ÎN DIVERSE FAZE DE FABRICAȚIE

Faza	Alilsulfonat de sodiu brut	Alilsulfonat de sodiu recristalizat
Alilsulfonat de sodiu, % gr.	68—73	93—95
Clorură de sodiu, % gr.	14—16	0,6—0,8
Sulfit de sodiu, % gr.	3,5— 4	urme
Sulfat de sodiu, % gr.	1— 5	1—1,5
Apă, % gr.	4,8— 8	2— 4

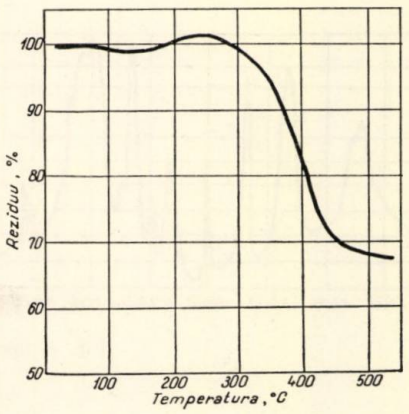


Fig. 2. Curba termogravimetrică a alilsulfonatului de sodiu.

[21] pentru sarea tehnică se dă un conținut de 92—93%. În tabela 4 sînt date compoziții tipice ale alilsulfonatului de sodiu în diverse faze de fabricație. Curba de stabilitate termică a alilsulfonatului de sodiu (fig. 2)* arată o pierdere de apă la temperatură de circa 100°C, urmată de un palier pînă la circa 200°C, cînd are loc o ușoară creștere de greutate datorită probabil oxidării, urmată de descompunere rapidă. În figura 3 este prezentată solubilitatea în etanol, iar alte date de solubilitate sînt arătate în tabela 5. Spectrul IR din figura 4** a fost înregistrat sub formă de pastilă în KBr, în domeniul 400—4 000 cm^{-1}, pe un spectrofotometru UR-10 Zeiss-Jena.

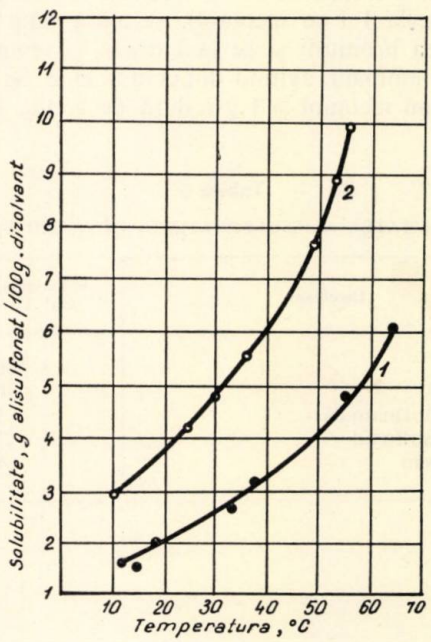


Fig. 3. Solubilitatea alilsulfonatului de sodiu în etanol:
1 — etanol absolut; *2* — etanol 96%.

* Determinarea a fost făcută de ing. M. Zaharia din laboratorul de analize al Institutul de cercetări chimice.

** Spectrul IR a fost ridicat de ing. G. Stănescu din laboratorul de analize al Institutului de cercetări chimice.

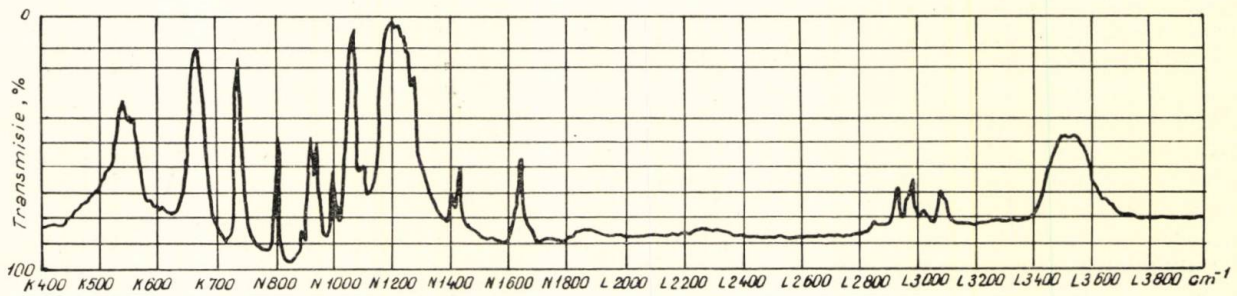


Fig. 4. Spectrul IR al alilsulfonatului de sodiu.

4. Metode de analiză

Metodele analitice care vor fi descrise în continuare constituie o modificare a celor din literatura de specialitate [21]. Determinarea conținutului în alilsulfonat de sodiu se face prin dozarea bromometrică a dublei legături. Deoarece alilsulfonatul de sodiu conține anumite cantități de sulfit de sodiu, care reacționează de asemenea cantitativ în condițiile analizei, conținutul în sulfit se determină separat, iodometric, iar conținutul în alilsulfonat de sodiu se obține prin diferență între cele două determinări.

Pentru analiză se face în balon cotat o soluție apoasă circa 1% de alilsulfonat de sodiu.

Într-un Erlenmeyer cu dop rodat se introduc 10 ml soluție saturată de bromură de sodiu și 5 g bromură de sodiu solidă, apoi se pipetează 10 ml soluție alilsulfonat de sodiu 1% și 10 ml soluție brom-bromură (obținută prin dizolvarea a 5,5 ml brom într-o soluție de 100 g NaBr în 500 ml metanol și diluare la 1 l cu metanol), se agită bine pînă la dizolvarea bromurii și se lasă o oră la temperatura mediului ambiant, agitînd din cînd în cînd. Se adaugă apoi 50 ml metanol și 1 g iodură de sodiu, se agită și se titrează imediat cu soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N. Paralel se lucrează o probă-martor.

Clorura de sodiu din alilsulfonat se dozează prin titrare potențiometrică cu azotat de argint în prezența azotatului de bariu, iar sulfatul de sodiu se determină — după oxidarea sulfitului cu peroxid de hidrogen —, titrînd complexometric excesul de clorură de bariu folosit la precipitarea ionului SO_4. Din cantitatea totală de sulfat se scade cea corespunzătoare sulfitului. Umiditatea se determină după K. Fischer.

În reziduul de calcinare se pot determina eventualele metale grele prezente.

Tabela 5

SOLUBILITATEA ALILSULFONATULUI DE SODIU LA 20°C

Dizolvant	Solubilitate g/100 cm³ dizolvant
Apă	>100
Acetonă	<0,1
Dimetilformamidă	5
Dimetilsulfoxid	5
Cloroform	<0,1

Bibliografie

1. * * * Brevet american 3133039, 1964. În: C.A. **61**, 1964, p. 3 251 c.
2. * * * Brevet japonez 1839, 1964. În: C.A. **60**, 1964, p. 16 042 a.
3. * * * Brevet american 3043812, 1962. În: C.A. **57**, 1962, p. 15 370 b.
4. * * * Brevet englez 923377, 1963. În: C.A. **59**, 1963, p. 1 779 a.
5. * * * Brevet american 2849330, 1958. În: C.A. **53**, 1959, p. 731 b.
6. * * * Brevet american 3134686, 1964. În: C.A. **61**, 1964, p. 5 845 f.
7. * * * Brevet englez 921560, 1963. În: C.A. **58**, 1963, p. 10 982 e.
8. * * * Brevet american 3109017, 1963. În: C.A. **60**, 1964, p. 9 207 c.
9. * * * Brevet american 2601256, 1952. În: C.A. **46**, 1952, p. 10 688 d
10. * * * Brevet american 2243331, 1941. În: C.A. **35**, 1941, p. 55 699
11. Gröbe, V., Reichert, H. și Makschin, W. În: Faserforsch. Textiltech. **15**, nr. 10, 1964, p. 463.
12. Johary, N. S. și Owen, L. N. În: J. Chem. Soc. 1955, p. 1 307.
13. Beacom, S. E., și Riley, B. J. În: J. Electrochem. Soc. **106**, nr. 4, 1959, p. 309.
14. Simon, A., Paetzold, R. și Kriegsmann, H. În: Chem. Ber. **89**, 1956, p. 883.
15. Arbuzov, A. și Russ, J. În: Fiz-Him. O-va, **41**, 1909, p. 453. Chem. Zentr. **1909**, II, p. 685.
16. Rosenthal, T. În: Ann. Chem. **233**, 1886, p. 15.
17. Lambert, A. și Rose, J. D. În: J. Chem. Soc. 1949, p. 48.
18. Suter, C. M., Malkernus, J. D., și Archer, S. În: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1941, p. 1 594.
19. Terentiev, A. P., Dombrovski, A. V., și Graceva, R. A. În: J. Obsc. Him. **23**, 1953, p. 1 132.
20. Klebanov, G. S. și Ostapkevici, N. A. În: J. Neorg. Him. **5**, nr. 10, 1960, p. 2 329.
21. Bartels, V. și Hoyme, H. În: Faserforsch. Textiltech., **14**, nr. 12, 1963, p. 547.

I. J. Vasilescu

SINTEZA RADIOCHIMICĂ A COLORANŢILOR

În ultimii ani, valorificarea surselor intense de radiaţii constituite din produsele de fisiune acumulate în barele de uraniu iradiate, din deşeurile radioactive ale centralelor nucleare şi « radiaţiile pierdute» în interiorul reactoarelor nucleare au impulsionat considerabil chimia reacţiilor radioinduse.

În numeroase laboratoare s-au întreprins studii asupra sintezelor radiochimice [1] susceptibile la aplicaţii industriale. Reticularea polietilenei prin iradiere este în prezent un proces exploatat industrial. Pe scară semiindustrială se aplică o serie de metode radiochimice de polimerizare, sinteze de copolimeri grefaţi, clorurarea, sulfoclorurarea şi oxidarea derivaţilor alifatici sau aromatici simpli. Sintezele radiochimice ale fenolului şi anilinei prin iradierea benzenului în prezenţa apei şi a unui sensibilizator sau, respectiv, în prezenţa amoniacului, au fost realizate în U.R.S.S., la nivel de cercetare fundamentală.

Oxidarea radioindusă a leucobazelor şi sinteza radiochimică propriu-zisă

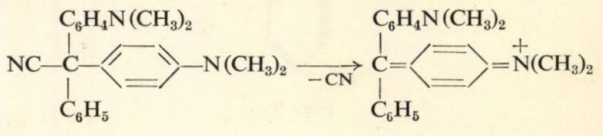
Faţă de perspectivele deschise de reacţiile chimice iniţiate de radiaţiile ionizante prezintă interes încercările făcute în ultimul timp, pentru radiosinteza unor molecule organice mai complicate, cum sînt coloranţii sau pigmenţii naturali. Primele încercări în această direcţie aparţin lui J. Loiseleur [2], care a realizat primele sinteze radiochimice propriuzise ale unor coloranţi. În cursul unor cercetări radiobiochimice asupra degradării unor molecule de tipul acidului dezoxiribonucleic s-a observat [3] formarea unor coloraţii în soluţii care conţineau fenoli relativ simpli. Formarea materiilor colorante în aceste reacţii a fost dovedită în mod cert [4], alegînd componenţi care duc la coloranţi uşor de identificat. Prin iradierea soluţiilor apoase de *p*-fenilendiamină sau *N*,*N*-dimetil-*p*-fenilendiamină şi sulfură de amoniu cu raze X de mică energie, se formează, respectiv, violetul lui Lauth sau albastrul de metilen. Violetul lui Lauth se obţine prin iradierea soluţiilor apoase la o doză totală de 750 kr. a diaminei respective cu sulfură de amoniu în prezenţa sulfatului de cupru şi a acidului clorhidric. Sintezele celor doi coloranţi, cei mai importanţi din grupa coloranţilor tiazinici, au fost repetate şi confirmate [5] prin probe spectroscopice (spectre în vizibil, U.V. şi I.R.) şi chimice. Coloranţii au fost izolaţi şi purificaţi prin cromatografie de adsorbţie pe alumină cu eluţie fracţionată.

Totuşi trebuie menţionat că formarea unor coloranţi la iradierea leucoderivaţilor respectivi era semnalată încă înainte de apariţia acestor lucrări.

În anul 1950 se observa [6] că leucobaza fluoresceinei supusă iradierii cu raze X sau particule α, în prezenţa sau în absenţa aerului, este oxidată la fluoresceina colorată. În absenţa aerului iradierea cu raze X duce la randamente mult mai mari faţă de iradierea cu particule α. S-a pus în evidenţă un fenomen, care se manifestă probabil în majoritatea sistemelor iradiate de tipul leucoderivat—colorant, şi anume că oxidarea variază neliniar, în funcţie de doza de radiaţie, şi că o iradiere prelungită transformă fluoresceina formată iniţial într-un produs incolor. Această comportare apare şi în alte cazuri în care iradierea îndelungată sau cu radiaţii de mare energie determină distrugerea colorantului radioformat iniţial.

Albastrul de metilen se poate forma şi prin reacţii cu mecanism redox iniţiate de radicalii liberi [7], care iau naştere în dizolvantul iradiat. La oxidarea leucobazei albastrului de metilen în soluţii metanolice iau parte radicalii $CH_3O\cdot$ şi $\cdot CH_2OH$, care au fost puşi în evidenţă [8] prin determinări de rezonanţă magnetică de spin. Oxidarea leucobazei este sensibilizată de ionii Fe^{3+} şi NO_3^-. Probele de leucobază expuse radiaţiei γ emise de o sursă de ^{60}Co se oxidează în soluţie apoasă în prezenţa ionului nitrat, cu randament maxim la $p\mathrm{H} = 2{,}5$. Oxidarea sensibilizată cu ionul Fe^{3+} decurge cu un randament de 7,8 echivalenţi/100 eV. Se presupune că în reacţie participă molecule de apă excitate şi hidroxidul liber care oxidează leucoderivatul. Doza maximă de iradiere în aceste experienţe a fost de 100 kr/ml.

În clasa coloranţilor trifenilmetanici I. V. Vereşinskii [9] a studiat leucocianura verdelui malahit, care, iradiată în soluţii alcoolice diluate, în absenţa oxigenului, duce la colorant după schema:

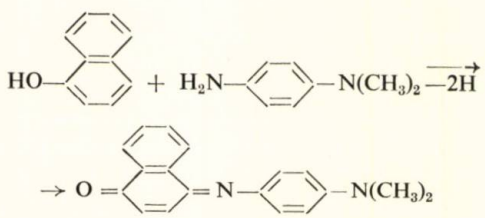


Formarea colorantului se atribuie apariției unor radicali peroxidici, care provin din radioliza dizolvantului și care scindează legătura C—CN.

Supuși la radiații γ, emise de o sursă de ^{60}Co, o serie de indigosoli și leucoesteri ai unor coloranți de cadă se oxidează radiochimic direct [10] pe fibre de bumbac, viscoză sau bumbac mercerizat. Viteza de formare a coloranților inițiali depinde de *p*H și de temperatură. Prezența $NaNO_3$ mărește în general randamentul, mai ales în cazul indigosolilor, însă dozele mari de radiație distrug parțial colorantul.

Posibilitățile sintezei radiochimice propriu-zise a coloranților organici din diferite clase au fost demonstrate ulterior de autori francezi [11, 12].

În clasa trifenilmetanului s-au obținut prin sinteză directă din componente la iradiere cu raze X (dar și cu raze U.V.) fuchsină și verdele malachit. În timpul iradierii soluțiile erau încălzite la 80—85°C și barbotate cu oxigen. Negrul de anilină (colorant poliindaminic ale cărui reacții de formare nu sînt încă perfect elucidate) s-a obținut prin iradierea clorhidratului de anilină în HCl 0,1 *N* în prezența vanadatului de sodiu. În condiții asemănătoare s-a sintetizat roșul-toluilen (C. I. 50 040) din *m*-toluilendiamină și dimetil-*p*-fenilendiamină în soluții clorhidrice decinormale cu adaos de sulfat de cupru. Aceiași autori [13, 14] raportează sinteza prin acest procedeu a galbenului de acridină (C. I. 46 025), fenosafraninei (C. I. 50 240) și a albastrului indofenol (C. I. 49 700). Ultimul colorant se formează prin iradierea unei soluții alcoolice de α-naftol și dimetil-*p*-fenilendiamină după schema:



Colorantul se obține pe cale chimică prin reacția clorhidratului de *N*,*N*-dimetil-*p*-nitrozoanilină cu α-naftol dar și prin oxidarea directă a componentelor în mediu alcalin cu hipobromit de sodiu. Randamentul coloranților crește cu doza de radiație administrată și cu temperatura la care are loc iradierea.

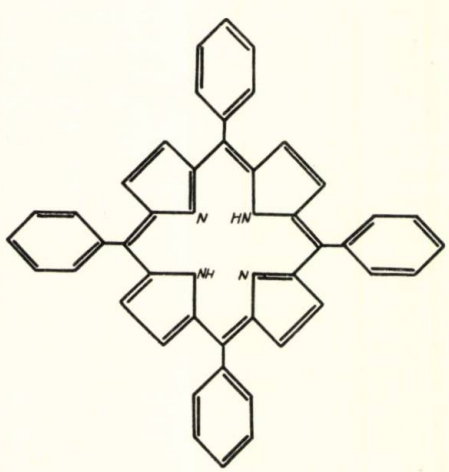


Fig. 1.

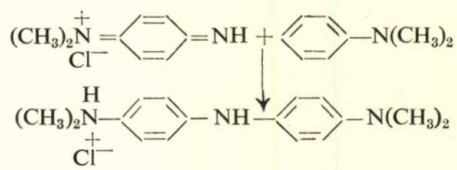
Mai interesantă este radiosinteza unui pigment cu structură complexă din clasa porfinelor [15] la iradierea unui amestec de pirol și benzaldehidă în soluție piridinică, la temperatura camerei, în prezența acetatului de zinc. După prelucrarea amestecului și fracționare cromatografică s-a obținut, în cantități de ordinul gamma, un colorant verde, α, β, γ, δ-tetrafenilporfina (fig. 1).

Cu toate dificultățile ivite la separarea pigmentului, izolat numai în urme, acesta a fost caracterizat exact prin spectrul de absorbție în benzen și acid acetic și prin spectrul caracteristic al combinației chelatice cu zinc. Drept sursă de iradiere a fost utilizat ^{60}Co, la o doză de iradiere totală de 5 Megar. Iradierea prelungită aduce cu sine, ca și în alte cazuri, degradarea pronunțată a pigmentului radioformat. Tctrafenilporfina a fost sintetizată pe cale chimică directă de P. R o t h e m u n d [16] în anul 1936, pornind de la pirol și benzaldehidă prin condensare la temperatura de 180°C.

Mecanismul sintezei radiochimice

Un studiu sistematic al parametrilor fizico-chimici care influențează randamentul, cinetica și mecanismul reacției de sinteză a coloranților sub influența radiațiilor ionizante a fost efectuat de F. B a l e s t i c [17, 18]. În cazul albastrului de metilen (C. I. 52 015) și al violetului Lauth (C. I. 52 000), lucrînd cu radiații γ emise de o sursă de cobalt radioactiv de 100 sau 600 curie, randamentul radiochimic, *G*, atinge valorile maxime de 1,75 molecule/100 eV și 1,65 molecule/100 eV, respectiv pentru coloranții menționați. În acest caz randamentul optim se obține la *p*H ~ 1 și este independent de intensitatea radiației, ceea ce, față de valorile mici ale lui *G* ($G < 2$), arată că o reacție în lanț este exclusă. Dozele mari de radiații (peste 15.10^{18} eV/cm^3) au efect radiolitic.

Pentru interpretarea mecanismului de reacție se pornește de la premisa că reacția tipică de oxidare în mediu acid a derivaților *p*-fenilendiaminei este apariția sărurilor de chinondiimoniu, care mai departe dau cu ușurință reacții de adiție caracteristice. Sinteza verdelui difenilen (C. I. 49 405), realizată de F. B a l e s t i c prin iradierea unor soluții echimoleculare de dimetilanilină și dimetil-*p*-fenilendiamină, în mediu acid, este explicată prin adiția dimetilanilinei la sarea de dimetilchinondiimoniu, care se formează prin oxidarea diaminei cu radicalii ·OH și HO_2·, care apar la radioliza apei:



Oxidarea radiochimică ulterioară a leucoderivatului astfel format duce la colorantul indaminic cunoscut (verdele lui Bindschedler).

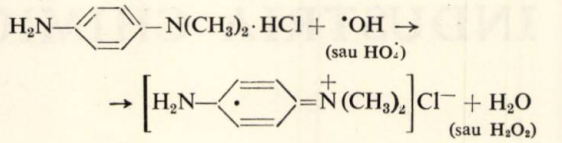
Este de remarcat faptul că pe baza acestei scheme se pot imagina ușor mecanisme analoge pentru

sintezele radioinduse ale roşului toluilen, albastrului indofenol, fenosafraninei şi negrului de anilină.

Prin izolarea unui produs intermediar fundamental, existent în reacţia de formare a albastrului de metilen, şi anume a roşului lui Wurster, s-a propus următorul mecanism pentru sinteza radiochimică a albastrului de metilen. Radioliza apei duce la următoarele specii:

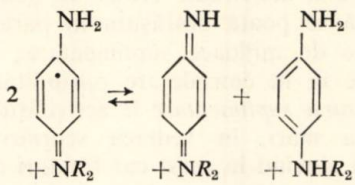
$$H_2O \rightsquigarrow OH,\ HO_2,\ H_2O_2,\ H_2 \qquad (1)$$

Se admite că în prim stadiu radicalii $^{\bullet}OH$ şi $HO_2^{\bullet}$ oxidează dimetil-*p*-fenilendiamina la roşu Wurster după reacţia:

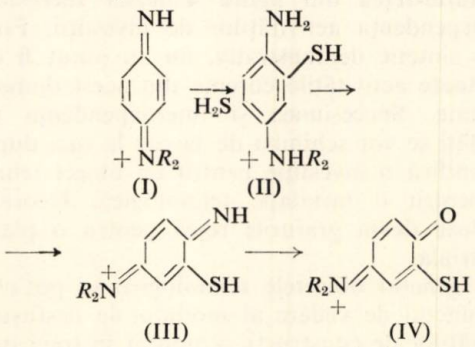


Contribuţia apei oxigenate, formată în cursul iradierii soluţiilor apoase după ecuaţia (1), poate fi neglijată, după cum s-a dovedit prin sinteza termică a albastrului de metilen, folosind ca agent oxidant apă oxigenată de concentraţii iniţiale diferite.

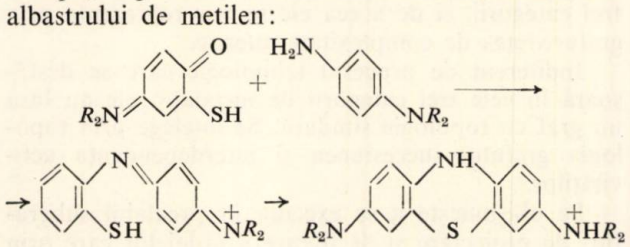
În concepţia actuală [19] roşul lui Wurster are structura unui radical liber semichinonic, cu o sarcină ionică, confirmată prin măsurători de susceptibilitate magnetică. Se presupune că două molecule de roşu Wurster se găsesc în echilibru cu diamina şi diimina respectivă ($R = CH_3$):



Diimina reacţionează mai departe după schema:



cu formarea diaminomercaptanului (II). Acesta se oxidează la diiminomercaptan (III), care suferă o reacţie de hidroliză şi duce la monoiminochinonmercaptan (IV). Compusul (IV) se condensează cu o moleculă de dimetil-*p*-fenilendiamină prin eliminare de apă, după care se izomerizează la leucoderivatul albastrului de metilen:



Acesta din urmă se oxidează radiochimic la forma colorată.

Deşi prin încercările descrise nu rezultă nici o aplicaţie practică imediată, valoarea lor este în afară de orice îndoială, deoarece demonstrează posibilitatea de radiosinteză a unor molecule complicate, cum sînt, coloranţii organici şi unii pigmenţi naturali. Obţinerea unor coloranţi de valoare tehnologică şi cu randamente convenabile ar putea duce la aplicaţii industriale.

Pînă în prezent nici un colorant azoic nu a fost obţinut prin radiosinteză. Trebuie însă subliniat faptul că în cercetări recente s-a remarcat o analogie între metoda de sinteză sub influenţa radiaţiilor ionizante şi sinteza fotochimică, care în unele dintre cazurile citate duc la coloranţi identici prin mecanisme care prezintă în unele privinţe similitudini marcate. Un patent relativ recent [20] propune un procedeu de fabricare a coloranţilor azoici, pornind de la amestecuri de amine în dizolvanţi, prin sinteză fotochimică cu radiaţii de lungimi de undă cuprinse între 3 500 şi 5 000 Å. Pe de altă parte, o serie de azocompuşi au fost sintetizaţi cu randamente acceptabile prin oxidarea directă a aminelor primare substituite în nucleu [21] sau prin aşa-numita « cuplare oxidativă » [22], reacţie al cărei mecanism este dovedit pînă în prezent ca fiind ionic şi nu radicalic, aplicată îndeosebi în sinteza azocoloranţilor heterociclici, ceea ce sugerează că posibilitatea de sinteză a coloranţilor azoici prin oxidare radiochimică este deschisă.

Bibliografie

1. Ionescu, S. Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante, Bucureşti, Ed. Academiei R.P.R., 1963, p. 222—246.
2. Loiseleur, J. În: Compt. rend. **237**, 1953, p. 461.
3. Loiseleur, J. şi Sauvage, M. În: Compt. rend. **237**, 1953, p. 204.
4. Balestic, F. şi Magat, M. În: J. Phys. Chem., **63**, 1959, p. 976.
5. Balestic, F. şi Magat, M. În: Large Rad. Sources in Ind. Proc. Conf. Warszaw, **2**, 1959, p. 149.
6. Lefort, M. În: J. Chem. Phys. **47**, 1950, p. 783.
7. Zansohova, A. A. şi Orehov, V. D. În: Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R., **125**, 1959, p. 838.
8. Larin, V. A., Grişina, A. D. şi Bah, N. A. În: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **142**, p. 1 847.
9. Veresinskii, I. V., Karpuşkin, L. T. şi Sceglov, V. N. În: Proc. 1-st. Soviet. Collog. Rad. Chem., 1957, Moscova 1958, p. 249.
10. Belenkii, L. I., Bromberg, T. V. şi Kazanskaia, M. E. În: Trudi Ţentral. Naucin. Issled. Inst. Kletciatko bumajnaia Prom. 1958, p. 123; C.A. **55**, 1961, p. 20 437.
11. Lacassagne, A. şi Loiseleur, J. În: Compt. rend. **237**, 1953, p. 417.
12. Loiseleur, J. În: Ann. Inst. Pasteur **86**, 1954, p. 262.
13. Loiseleur, J. şi Petit, M. În: Compt. rend. **250**, 1960, p. 2 573; C.A. **65**, 1961, p. 27 893.
14. Loiseleur, J. În: J. Chim. Phys. **52**, 1955, p. 630.
15. Szutka, A., Hazel, J. F. şi Mc. Nabb, W. M. În: Rad. Research **10**, 1959, p. 597; C.A. **53**, 1959, p. 22 149.
16. Rothemund, P. În: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 625.
17. Balestic, F. În: J. Chem. Phys. **59**, 1962, p. 342.
18. Balestic, F. Théses, Univ. din Paris 1961, nr. ordine 679.
19. Neniţescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică 2, Ediţia a 4-a, Bucureşti, Ed. tehnică, 1958, p. 512.
20. * * * Patent S.U.A., 204—158, nr. 3046209 publicat la 24.07.62; Spraque, R. H. In: Ref. J. Him 6N, 162 P. nr. 6, 1964,
21. Wheeler, O. H. şi Gonzalez, D. În: Tetrahedron **20**, 1964. p. 189.
22. Hünig, S. şi colaboratorii. În: Angew. Chem. **70**, 1958, p. 215.

I. Grigoriu

FOLOSIREA METODEI DRUMULUI CRITIC LA PLANIFICAREA ȘI URMĂRIREA INVESTIȚIILOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Lucrările de investiții din industria chimică sînt activități complexe care se desfășoară în timp, consumînd resurse, de aceea literatura tehnică [1] arată frecventa planificare și urmărire a lor prin metoda drumului critic.

Metoda a fost aplicată în țara noastră la planificarea și urmărirea lucrărilor de construcții și au fost publicate o serie de îndrumătoare [2, 3, 4] care arată modul în care trebuie adoptată teoria grafelor și programarea liniară la alegerea unei *variante optime* pe baza modelului matematic al procesului de construcție și montaj.

Metoda drumului critic (Crithical Path Method) a fost aplicată din anul 1956 de inginerii de la uzinele Du Pont și Remington Road pentru lucrările de investiții, datorită avantajelor pe care le au față de alte metode, și anume:

a) permite determinarea unei variante optime în succesiunea lucrărilor;

b) evidențiază activitățile care condiționează termenul final;

c) stabilește consecințele nerespectării duratelor de execuție a activităților critice.

Fiind o metodă accesibilă cadrelor medii, ea tinde să înlocuiască metoda graficelor calendaristice tip Gantt, care nu au o bază matematică care să permită stabilirea desfășurării simultan sau succesiv a activităților.

Graficele calendaristice obișnuite au fost modificate pentru a se putea obține determinarea rapidă a consecințelor respectării unui termen, dar, deși au evoluat pînă la ortograme complicate, ele nu au putut să facă față planificării și urmăririi lucrărilor complexe.

Metoda drumului critic se aplică la planificarea și urmărirea lucrărilor de investiții atunci cînd sînt îndeplinite următoarele condiții:

1) să existe date suficiente asupra tehnologiei de execuție pentru a se putea defalca o acțiune complexă de investiții în *activități* caracterizate prin *volum fizic* și *durată de execuție;*

2) să se poată stabili o succesiune logică a *activităților* și să se poată identifica toate *condițiile* ce trebuie îndeplinite pentru a putea începe o activitate ulterioară;

3) să fie precizate o *activitate inițială* cu care începe acțiunea și o *activitate finală* cu care se termină;

4) să se poată asocia activității inițiale un termen calendaristic considerat *originea* de la care se calculează toate termenele intermediare;

5) pentru respectarea *termenului final* al lucrării să se dea libertatea celui care întocmește *graful-rețea* al activităților să elimine *activitățile inutile* sau să descompună *activitățile critice* în activități similare care să se poată desfășura în paralel, cu sau fără alocare de mijloace suplimentare;

6) să se ia în considerare posibilitatea *concentrării* de *resurse suplimentare* la activitățile critice cu durate prea mari, în vederea scurtării acestora, acceptînd și alocînd în acest caz fonduri de investiții suplimentare.

Graful-rețea din figura 4 indică succesiunea și interdependența activităților de investiții. Fiind un grafic sintetic demonstrativ, nu au putut fi evidențiate toate activitățile curente din acest domeniu de activitate. Succesiunea și interdependența acestor activități se vor schimba de la caz la caz, după cum se planifică o investiție pentru un obiect tehnologic sau pentru o instalație tehnologică. Deosebit de complexe devin grafurile rețea pentru o platformă industrială.

În general obiectele tehnologice se pot clasifica din punctul de vedere al modului de desfășurare a activităților de construcții și montaj în trei categorii:

a) depozite de rezervoare amplasate în aer liber;

b) instalații tehnologice montate pe platforma în aer liber;

c) instalații tehnologice montate în clădiri închise.

Este de remarcat că activitățile de construcții și montaj sînt din ce în ce mai complexe pentru cele trei categorii, și de aceea ele se vor reprezenta prin grafuri-rețea de complexitate diferite.

Indiferent de procesul tehnologic care se desfășoară în cele trei categorii de instalații, ele au însă un graf cu topologie similară. Se înțelege prin topologia grafului succesiunea și interdependența activităților.

Se obișnuiește a se executa în prealabil subgrafuri de proiectare și de livrare a utilajelor care prin

termenele lor finale condiționează termenele de începere a activității de montaj.

Avînd aceste forme fundamentale de sub grafuri ele se îmbină ulterior în grafuri pentru obiecte și în grafuri pentru platforme industriale.

Pe această linie, activitatea de proiectare a fost categorisită în Republica Socialistă România în următoarele tipuri caracteristice:

a) proiectarea unui obiect industrial pe o platformă organizată, în care sînt asigurate sursele și rețelele de utilități (exemplu instalația de fenol-acetonă pe platforma Combinatul petrochimic-Ploiești);

b) proiectarea unei instalații pe o platformă care trebuie extinsă pentru a se asigura sursele și rețelele de distribuție a utilităților și materiilor prime (exemplu instalația de fire pe platforma Uzinei de fire și fibre sintetice-Săvinești);

c) proiectarea unui combinat chimic pe o platformă nouă folosind procese tehnologice și utilaje procurate prin import complex (exemplu Combinatul petrochimic Rm. Vîlcea sau Pitești);

d) proiectarea unui combinat chimic pe o platformă nouă folosind procese tehnologice și majoritatea utilajelor procurate din țară.

Activitățile de construcții și succesiunea lor au fost analizate de CSCAS în Metodologia pentru folosirea grafirilor-rețea la planificarea și urmărirea execuției lucrărilor de construcții și montaj [2], dar pentru fiecare hală, în funcție de structura și volumul ei, trebuie să se reanalizeze, în funcție de gradul de mecanizare a procesului de construcție, topologia graficului. Este necesară începerea cu fundațiile, scheletul de rezistență și acoperișul, pentru a se asigura frontul de montaj al utilajului, după care se reiau lucrările de finisare pentru a se asigura condițiile de montare a aparatajului fin.

Activitățile de montaj ciclic și neciclic au fost analizate de Trustul de construcții și montaje energetice în îndrumătorul pentru aplicarea metodei drumului critic la programarea executării lucrărilor [4], însă condițiile specifice montajului în uzinele chimice impune elaborarea grafurilor-rețea luînd în considerare proiectarea pe machete, preuzinarea conductelor pe baza planurilor izometrice, descompunerea montajului pe faze specifice utilajului respectiv și corelarea lui cu fazele de construire și finisare a clădirii.

DGCMUCR-M.I.C. utilizează curent metoda drumului critic la planificarea și urmărirea lucrărilor de construcții și montaj; în acest sens a publicat [6] o serie de recomandări de aplicare.

Volumul de calcule a devenit foarte mare, fapt pentru care au fost întocmite programe PERT pentru aplicare la mașinile electronice de calcul de la ISPE și Combinatul siderurgic-Hunedoara.

Mașina Elliot 803 de la Combinatul siderurgic-Hunedoara a fost livrată [6] cu programul Project Planning Mark 2 în autocodul Elliot și Institutul de proiectări automatizări a adoptat acest program la nevoile întreprinderilor de execuție a lucrărilor de construcții și montaj de la DGCMUCR-M.I.C. și Direcția generală de construcții și montaj a Sfatului popular al capitalei.

La începutul acestui plan cincinal s-a simțit necesar să se introducă metoda drumului critic la planificarea și urmărirea lucrărilor de investiții din sectorul chimic, din următoarele considerente:

a) trebuie asigurată respectarea *termenului* de dare în exploatare la noile obiective;

b) se simte nevoia corelării termenelor intermediare prevăzute în contractele cu furnizorii străini cu termenele finale prevăzute în planul de stat;

c) este necesară o analiză a influenței depășirii termenelor intermediare asupra termenului final;

d) se impun stabilirea responsabililor pentru *activitățile critice*, care — neavînd *rezerve de timp* — condiționează respectarea termenului final.

Plecînd de la HCM 881/1965, care reglementează activitățile de proiectare, furnitura de utilaje, construcții și montaj, s-a întocmit o *listă de activități* specifică acestor categorii de lucrări.

A fost necesară defalcarea activităților ce privesc pe furnizorii străini de activitățile ce privesc partea română și apoi au fost stabilite *condițiile* care trebuie îndeplinite pentru a putea începe activitatea următoare și care au fost grupate astfel:

a) condiții logice;
b) condiții normative;
c) condiții tehnologice;
d) condiții organizatorice.

Cunoscînd activitățile și condițiile au fost întocmite subgrafuri pentru următoarele categorii de lucrări:

a) proiectare în străinătate;
b) proiectare în țară;
c) livrare de utilaje din străinătate;
d) livrare de utilaje din țară;
e) lucrări de construcții și montaj la următoarele tipuri de obiecte:
— obiecte tehnologice;
— obiecte de deservire generală;
— obiecte social administrative.

Pe baza acestor subgrafuri s-au întocmit grafuri sintetice pentru acțiunile nominalizate în planul de investiții și s-a început întocmirea grafului coordonator a trei platforme industriale. Se încearcă realizarea unui graf coordonator între cele trei platforme industriale pentru coordonarea lor pe scara timp.

În cadrul metodei drumului critic se combină în algoritmele de calcul calculele matematice cu operații logice.

Termenul minim posibil de începere a activității ID se calculează față de o *origine a timpului* cu ajutorul relației de recurență:

$$ID_j = \max (ID_i + d_{ij})$$

unde:

d_{ij} este durata activității ij;

ID — termenul posibil de începere a activității.

Termenul maxim admis de terminarea activității TT se calculează de asemenea cu o relație de recurență de forma:

$$TT_i = \min (TT_j - d_{ij})$$

unde TT este termenul admis de terminarea activității.

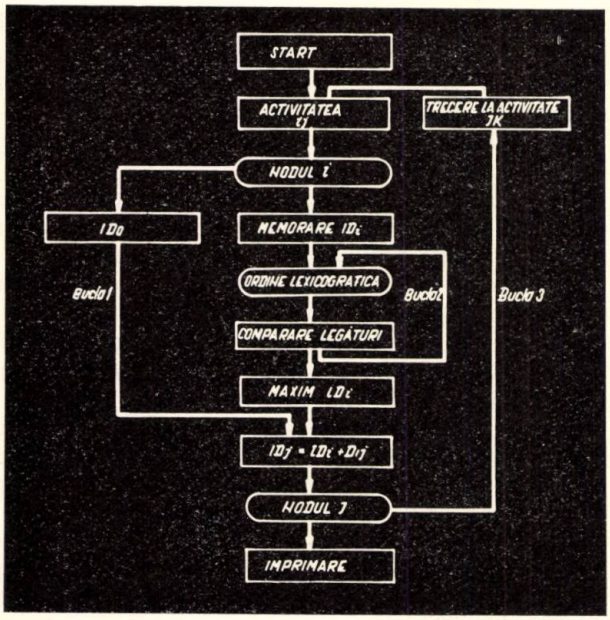
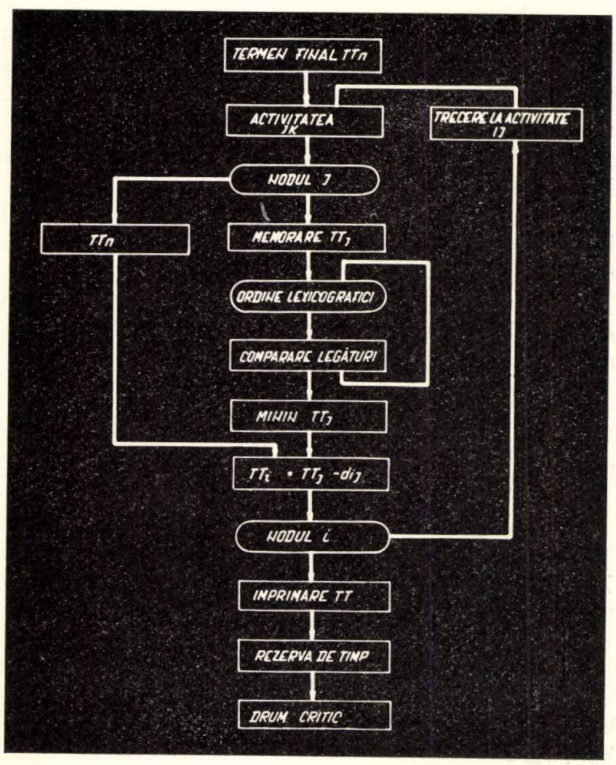


Fig. 1. Algoritmul de calcul al termenului minim posibil de începere.

Rezerva de timp a fazei respective se calculează făcînd diferența dintre *TT* și *ID*, cu precizarea că această rezervă de timp totală nu poate fi consumată în cadrul activității respective fără a influența și activitățile ulterioare.

Toate activitățile care au rezerva de timp totală nulă sînt *activități critice* și într-un graf bine alcătuit nu trebuie să depășească 8% din numărul total de activități pentru ca urmărirea lor să fie eficientă.

Fig. 2. Algoritmul de calcul al termenului maxim admis de terminare.



În figura 1 se arată algoritmul de calcul al termenului *ID*, iar în figura 2 se arată algoritmul de calcul al termenului *TT*.

Aceste calcule se pot executa de un calculator cu mașina de calculat obișnuită sau dacă numărul lor este mare, se pot face pe mașinile electronice de calcul CIFA 102 și ELLIOT 803.

O mare importanță în aplicarea metodei drumului critic o are determinarea *duratei activităților*, care se poate face în mai multe feluri:

a. Alegerea predeterministă pe bază de nomograme sau tabele cu mai multe intrări, în funcție de *volumul fizic*, *tehnologia adoptată* și *resursele mobilizate*.

b. Determinarea statistico-probabilistică a duratelor optimiste, pesimiste și a duratei celei mai probabile, care sînt legate între ele prin relația de calcul a duratei medii:

$$t_m = \frac{t_0 + 4t_p + t_s}{6}$$

unde:

t_m este durata medie;
t_p — durata cea mai probabilă;
t_s — durata pesimistă;
t_0 — durata optimistă.

Durata totală a investiției devine în acest caz, conform tehnologiei din STAS 1839-50 și 2631-58, o *variabilă aleatorie* (statistică) căreia trebuie să i se determine o abatere-medie pătratică pentru a fi complet determinată.

c. Stabilirea duratelor optime ale activităților ținînd cont de influența scumpirii investițiilor prin reducerea duratelor normale datorită concentrării de rezerve sumplimentare.

Algoritmul metodei drumului critic ținînd cont de calculele iterative necesitate de luare în considerare a termenelor, resurselor și probabilităților de realizare (5) a termenului final, se arată în figura 3.

Este evident că un astfel de algoritm necesită o pregătire anterioară, pentru a se stabili corelația dintre resursele diferitelor activități critice și durata executării acestor activități.

În stadiul actual, metoda drumului critic se aplică în cadrul institutelor de proiectare la fazele studiu tehnico-economic și proiect de ansamblu, prin următoarele etape:

a) analiza activităților din care se compune acțiunea de investiții;

b) stabilirea succesiunii logice a activităților;

c) întocmirea grafului în una din cele două forme uzuale:

— activitatea pe arc;
— activitatea în nod.

d) stabilirea volumului fizic al activității respective;

e) precizarea tehnologiei de realizare a activității;

f) alegerea formației de lucru și a resurselor mobilizate pentru realizarea activității;

g) determinarea duratei activității;

h) precizarea termenelor intermediare provenite din contracte sau planuri de stat;

i) calculul termenelor minime posibile pentru începerea activității;

j) calculul duratei totale a acțiunii și punerea de acord cu durata planificată;

k) calculul termenelor maxime admise de terminarea activității;

l) determinarea rezervelor de timp ale fiecărei faze care caracterizează activitatea și nominalizarea *activităților critice.*

După calcularea acestui prim graf-rețea, în care au fost nominalizate cîteva *drumuri critice*, se trece la optimizarea lui căutînd variante care fac minim sau maxim un indice tehnico-economic (exemplu efort de investiții, folosirea completă a unor resurse de manoperă sau utilaj de mecanizare etc.).

În cadrul unui șantier se extrag activitățile pentru fiecare responsabil (exemplu proiectare, construcții, montaj, instalații etc.), și, în funcție de volumul fizic, se face balanța resurselor și dinamica de utilizare a lor.

Fazele cu care încep și se termină activitățile trebuie bine precizate, pentru că în faze se face controlul îndeplinirii sarcinilor pe responsabili.

Aceste grafuri-rețea sintetice de planificare și de urmărire a investițiilor servesc ca bază de plecare a grafurilor-rețea analitic e de planificare și de urmărire a lucrărilor de construcții și montaj care sînt utilizate la nivelul șantierelor.

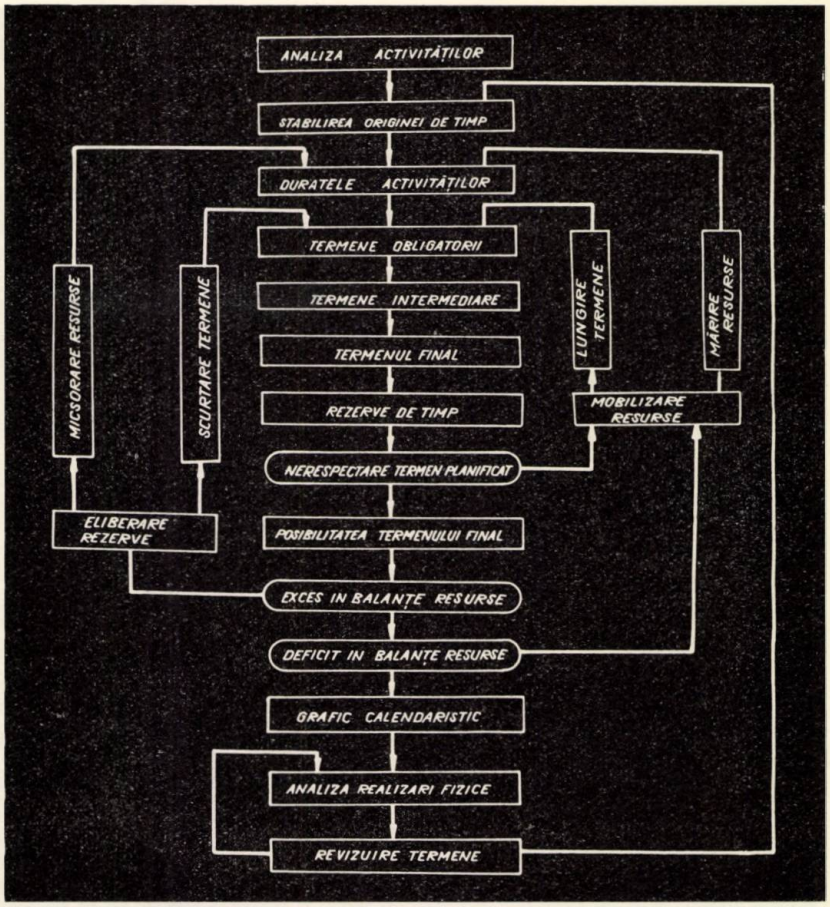


Fig. 3. Algoritmul metodei drumului critic.

În figura 4 se arată un graf-rețea construit în metoda de reprezentare a activității pe arc și care are drept scop să arate cum se evidențiază corelația dintre proiectant, furnizor de utilaj, constructor și montor la o lucrare de investiții.

Se observă decalajul care trebuie să existe între activitățile respective pentru a se evita așteptările și posibilitatea pe care trebuie să o asigure legislația de finanțare a lucrărilor de investiție pentru deschiderea frontului de lucru imediat ce s-a primit documentația de la furnizorul străin.

Graful-rețea este început la data aprobării studiului tehnico-economic de către ultimul for și pentru ușurință s-a considerat că tot de la această dată decurg obligațiile contractuale pentru furnizorul străin.

Aceste grafuri-rețea sînt destinate ca prin *actualizare* să se verifice periodic, în funcție de realizări, probabilitatea de respectare a termenului final, drumul critic și noua balanță a resurselor.

După cum rezultă din cele menționate coordonarea întreprinderilor de construcții, montaj, instalații și lucrări speciale de izolare, cu activitățile de proiectare și livrare de utilaj rămîne scopul principal al metodei drumului critic aplicate în sectorul investițiilor.

Dacă există un graf coordonator care confirmă prin calcul posibilitatea îndeplinirii termenului final și a respectării termenelor intermediare, atunci se poate trece la faza a doua de detailare a grafurilor, pentru planificarea și urmărirea operativă a executării lucrărilor de construcții și montaj.

Complexitatea mare a grafului și volumul mare de date care stau la baza fundamentării lui obligă pe titularul de investiții, întreprinderile de construcții montaj și instalații, furnizorii străini și din țară, să colaboreze activ cu proiectantul în faza de elaborare a grafului.

Metoda drumului critic este eficientă dacă se asigură o *reactualizare periodică* a grafurilor-rețea pe baza realizării la etapa analizată. Această reactualizare implică o revizuire a concepției de programare anterioară și o redistribuire a resurselor în vederea asigurării *termenului final*, care de cele mai multe ori este fixat prin planul de stat și care, dacă este depășit, produce pagube economiei naționale.

Această reactualizare este ușor de efectuat dacă s-a păstrat programul PERT (Program Evoluation and Review Technique) pe mașina electronică cu care s-a executat inițial calculele. În aceste condiții, analiza mai multor variante de planificare a activităților de investiții asigură găsirea variantei optime care permite respectarea termenului final cu un efort de investiții minime.

Institutul de proiectări, automatizări a pregătit pentru mașina ELLIOT [5] programul de calcul al termenelor intermediare și al rezervelor de timp, precum și un program de întocmire, pe fiecare întreprindere de construcții și montaj, a balanței de resurse ce trebuie mobilizate în varianta respectivă.

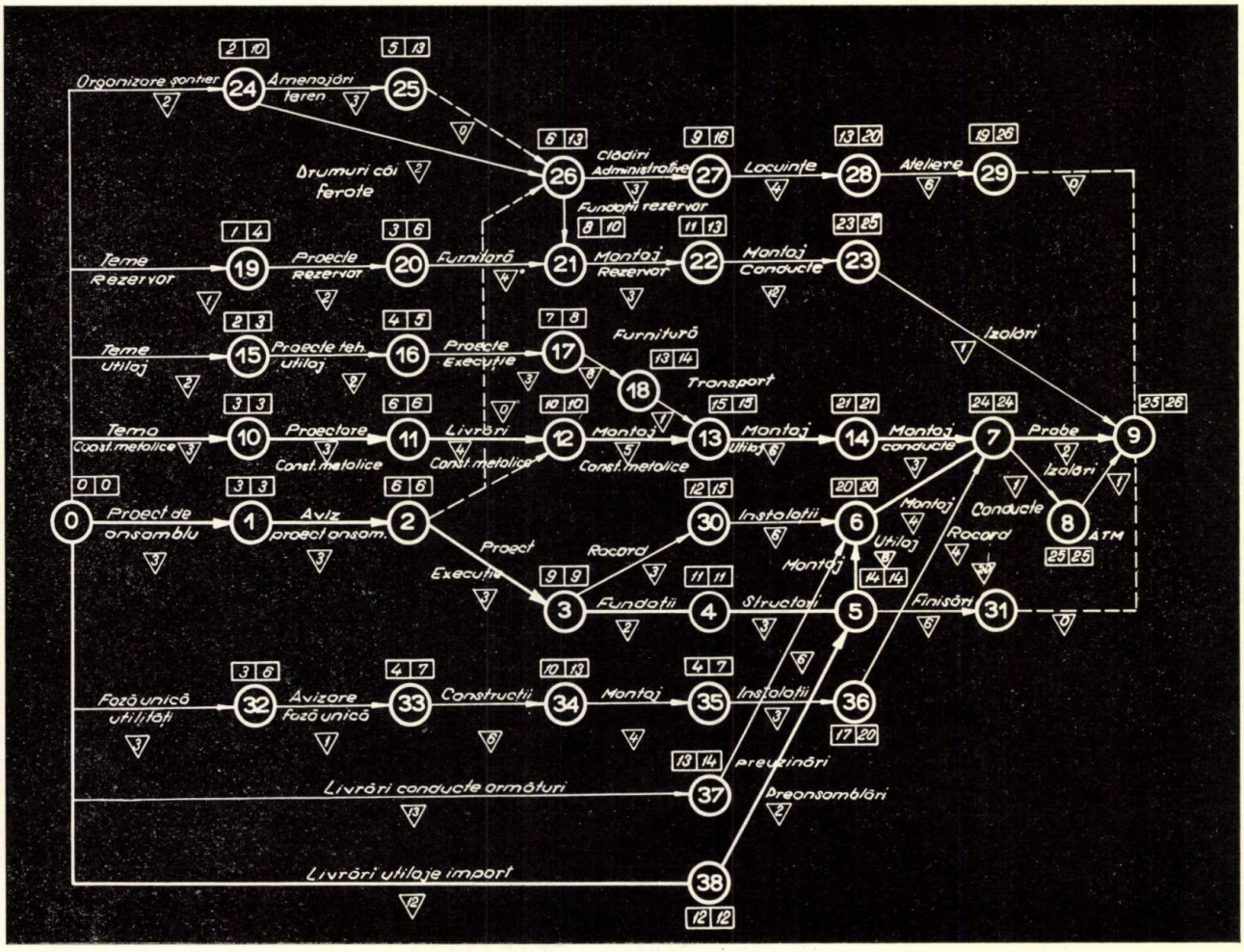


Fig. 4. Graful-reţea al unei lucrări de investiţii.

Se observă că în stadiul actual în România nu se aplică metoda PERT complet, deoarece nu se ţine cont de alura statistică a duratei activităţilor, şi nici metoda CPM (Metoda drumului critic), care cere cunoaşterea relaţiei dintre durata activităţii de investiţii şi efortul de investiţii corespunzător.

Continuînd munca de adunare a datelor statistice pentru duratele de execuţie şi corelaţie dintre durate şi efortul de investiţii, proiectanţii din institutele M.I.C., ajutaţi de specialiştii în aplicarea metodei drumului critic de la DGCMUCR, vor perfecţiona metoda actuală de urmărire a investiţiilor.

Aplicată cu maşini de calcul normale, la un număr mic de activităţi, această metodă a drumului critic a permis în faza de definitivare a anexelor tehnice la contract să se coordoneze sarcinile furnizorului străin cu cele ce reveneau părţii române, în cadrul termenului final.

Este necesară o generalizare a aplicării metodei drumului critic la toate fazele de proiectare şi la toate verigile care constitue lanţul complex al acţiunilor de investiţii.

Aplicată consecvent şi cu simţ de răspundere, metoda drumului critic asigură posibilitatea de a se lua *hotărîri* pe bază de raţionamente matematice riguroase, făcute pentru diferite variante, dintre care unele, datorită criteriilor tehnico-economice, constituie *variante optime*.

Bibliografie

1. Sweeny, R. F. Mathematical model building plays new key rolas in research management, I.EC, dec. 1965.
2. INCERC. Metodologia pentru folosirea grafurilor-reţea la planificarea şi urmărirea executării lucrărilor de construcţii şi montaj — metoda drumului critic. Centrul de documentare pentru construcţii, arhitectură şi sistematizare, 1965.
3. Sfatul Popular al Capitalei, Direcţia generală construcţii-montaj. Metoda drumului critic. Îndrumător pentru planificarea şi urmărirea lucrărilor de construcţii-montaj, Bucureşti, 1965.
4. Ministerul Minelor şi Energiei Electrice, Trustul de construcţii şi montaje energetice. Metoda drumului critic şi aplicaţiile sale la programarea executării lucrărilor de construcţii şi montaje energetice, Bucureşti, 1965.
5. Costake, N. Metoda PERT de planificare, ATM, nr. 2, 1964.
6. * * * Îndrumător pentru aplicarea metodei drumului critic la elaborarea graficelor de execuţie a lucrărilor de construcţii-montaj. Noutăţi pe şantierul de construcţii M.I.C., nr. 5, 1965.

Al. Gh. Ionescu

SUPORȚI CU ACTIVITATE REDUSĂ ÎN CROMATOGRAFIA GAZ-LICHID

Principiul separării cromatografice constă în repartiția diferită a componenților unui amestec între două faze. În cromatografia de gaze procesul de repartiție a unui component dintr-un amestec în stare gazoasă (sau adus în stare gazoasă) are loc între o fază gazoasă și o fază lichidă de natură determinată. Fenomenele elementare ale acestui proces de repartiție sînt: echilibrele de adsorbție și absorbție care se stabilesc între faze și transferul de masă care are loc între faze.

Obținerea unei separări bune este avantajată de mărimea interfeței fazelor. Aceasta a dus la tehnica utilizării coloanelor, în care faza lichidă este aplicată pe un suport granular solid de suprafață specifică ridicată convenabil.

Relația (1) stabilește interdependența dintre: parametrul caracteristic al separării; volumul de reținere specific (V_g^0) și caracteristicile termodinamice ale procesului; entalpia molară de vaporizare ($L_{vap.}$) și entalpia molară de amestec (ΔH_m):

$$\frac{\mathrm{d} \log V_g^0}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{R}(L_{vap} - \Delta H_m) \qquad (1)$$

Se remarcă faptul că valoarea celor două mărimi termodinamice este influențată de mărimea forțelor, de interacțiunea moleculară a componenților sistemului, o contribuție însemnată avînd activitatea superficială a suportului solid.

Ecuația D e e m t e r - J o n e s (2) permite evaluarea eficacității separării unei coloane cromatografice:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_l u + C_1 u + C_2 u + C_3 u \qquad (2)$$

în care:

H este înălțimea echivalentă a unui taler teoretic;

A — constanta de difuziune aparentă care ține cont de influența trecerii gazelor prin canalele coloanei asupra lățimii vîrfului cromatografic;

B — constanta de difuziune moleculară care ține cont de influența difuziunii longitudinale a moleculelor componentului asupra lățimii vîrfului cromatografic;

C_l — rezistența la transferul de masă în faza lichidă;

C_1 — rezistența la transferul de masă în faza gazoasă;

C_2 — constanta care ține cont de distribuția vitezelor;

C_3 — constanta care corelează coeficienții C_1 și C_2;

u — viteza liniară a gazului purtător.

În relația (2) influența caracteristicilor suportului se face simțită în special în valorile constantelor A, C și C_1.

În prezent, suporții utilizați cu precădere la prepararea coloanelor au ca materie primă pămînturi de diatomee, care suferă diferite tratamente pentru condiționare. Denumirile comerciale sînt: celit, stercamol, cromosorb P și W, cărămidă refractară. Acești suporți, datorită suprafețelor specifice mari și formei porilor, nu sînt inerți, influențînd procesul de repartiție fie prin capacitatea de adsorbție, fie în mod indirect, prin activitatea catalitică.

O explicație fizică a intervenției suportului ar putea fi aceea că faza staționară aplicată, chiar în condiții foarte îngrijite, nu reușește să-i acopere suprafața perfect. În acest fel fenomenele de interfață s-ar produce pe centri activi de două feluri: unele formate din faza staționară, altele aparținînd suportului neacoperit. Prin această ipoteză, G i d d i n g s [1] explică fenomenul de « coadă » în condițiile eluției liniare gaz-lichid.

Într-un mare număr de cazuri, efectul exercitat de un astfel de suport activ are repercusiuni nefavorabile asupra separării în cromatografia de gaze. Aceste neajunsuri se pot grupa în mai multe categorii:

a) În aproape toate separările de compuși polari efectuate pe suporți diatomitici apar — mai mult sau mai puțin pronunțate — vîrfuri asimetrice însoțite de cozi. Aceste efecte determină separarea imperfectă a componenților cu urmări neplăcute asupra identificărilor și calculului suprafețelor.

Cozile apar frecvent la analiza amestecurilor de amine, alcooli și acizi. Explicația fizică rezidă în legăturile de hidrogen care se pot forma între funcțiile organice polare și grupările hidroxilice și oxidice ale rețelei de silice [2]. Cozile sînt mai evidente atunci cînd compușii polari sînt cromatografiați pe faze nepolare [3].

b) Efectul de adsorbție al suportului se face simțit chiar și la separarea compușilor de polaritate scăzută; în unele cazuri grupările superficiale hidroxilice și oxidice pot fi mascate de moleculele fazei staționare, efectul fiind mai pronunțat la fazele polare. Dar eficacitatea acestei « mascări » se face simțită doar la procente ridicate de fază staționară, care, de multe ori, se găsesc în afara domeniului optim de lucru [3].

c) Efectul de reținere exercitat de suport poate suprima apariția unui vîrf, atunci cînd procentul componentului respectiv este foarte redus și cantitatea de probă este mică [3].

d) Suportul activ poate determina reacții chimice care să afecteze fie componenții ce se analizează, fie faza staționară ce se află aplicată la suprafață. În ambele cazuri se produc fie erori de analiză, fie schimbări în caracteristicile coloanei. Ca reacții posibile, se pot cita izomerizări de alchene și hidrocarburi ciclice și polimerizări care se datoresc alumosilicaților [4]. Exemple practice se pot menționa: izomerizarea terpenelor [3] și disproporționarea benzoinei și a derivaților acesteia [20] sub acțiunea suporților diatomitici. Este de remarcat faptul că în numeroase cazuri această deficiență nu poate fi sesizată prea ușor, introducînd erori care scapă de multe ori atenției analistului.

e) Structura suporților diatomitici diferă mult cu originea materiei prime și este foarte sensibilă la diferitele tratamente necesare condiționării (spălări cu soluții acide sau bazice, uscări, calcinări, mărunțiri). Diferențele de suprafață specifică, de mărimea, distribuția și forma porilor cît și în geometria rețelei silicei, ce apar de la lot la lot, împiedică obținerea de coloane de înaltă reproductivitate. Această deficiență se face simțită la determinarea volumelor de reținere, termenii L_{vap} și ΔH_m din relația (1) împiedicînd identificarea componenților prin compararea cu valori-standard. În sensul celor menționate, adsorbția suportului constituie sursa cea mai importantă de erori în determinarea indicilor de reținere din sistemul de evaluare a lui K o v a t s [5].

Eliminarea activității suporților diatomitici a făcut obiectul a numeroase încercări. Cercetătorii au căutat să amelioreze caracteristicile superficiale apelînd la diverse metode și tratamente din care se reproduc cele mai uzuale [3, 6]:

a) Dezactivarea centrilor de adsorbție prin introducerea de vapori de apă, alcooli sau amine în gazul purtător. Această metodă prezintă dezavantajul că vaporii afectează deopotrivă atît separarea cît și performanța detectorului.

b) Spălarea cu acizi și alcalii pentru îndepărtarea oxizilor solubili de aluminiu și fier și reducerea efectului de adsorbție.

c) Acoperirea porilor printr-o depunere de argint sau aur.

d) Transformarea chimică a grupelor OH ale suprafeței prin reacție cu compuși activi ai siliciului, de exemplu dimetilclorsilan sau hexametildisilazan. Acest procedeu are tendința să capete extindere. O aplicație importantă a unui astfel de suport a fost la separarea amestecurilor de indoli, de fenilamine și de fenilalchilamine cu puncte de fierbere foarte ridicate [7]. Suporții silanizați au fost comercializați.

Cu excepția suporților silanizați, celelalte tratamente au aplicații restrînse la analiza unor grupe mici de substanțe.

În afară de prelucrarea suporților clasici prin metodele arătate, s-a mai studiat și posibilitatea folosirii de noi tipuri de suporți cu activitate foarte redusă.

În acest sens au atras atenția în mod special două categorii de materiale: polimerii sintetici și sticla, ale căror caracteristici și utilizări vor fi prezentate.

A. Polimerii sintetici

În ultimii trei ani mulți autori au rezolvat în condiții optime separări de componenți polari, folosind suporți din polimeri fluorocarbonici și clorfluorocarbonici.

În prezent se cunosc trei produși comerciali de utilizare mai largă, și anume [8]:

— Fluoropak 80 — polimer fluorocarbonic cu o structură sponțioasă și o suprafață specifică relativ scăzută. Particulele de formă neregulată au o tendință slabă de aglomerare electrostatică.

— Teflon 6 — polimer fluorocarbonic cu suprafață specifică mai mare, granule sortabile, cu tendință foarte mare de aglomerare electrostatică.

— Kel F 3081 — sub formă de granule tari, nu se electrizează, manipulîndu-se la fel cu suporții diatomitici.

Pregătirea și umplerea coloanelor utilizînd suporții Fluoropak și Kel F s-a realizat prin tehnica convențională aplicată și suporților clasici.

Manipularea teflonului este mai dificilă datorită tendinței mari de aglomerare electrostatică. L a n d - a u l t [6] descrie un dispozitiv pentru umplerea coloanelor de 1,5—2,0 m lungime, în poziție orizontală, utilizînd concomitent agitarea prin vibrație și tragerea la vid. Prin tăierea extremităților coloanelor, care sînt umplute neuniform, se obține o eficacitate mai bună. Kirkland [8] face recomandări privind impregnarea suportului de teflon, indicînd răcirea pulberii la 0°C — la umplerea în coloană — pentru evitarea aglomerării electrostatice.

Eficacitatea coloanelor cu teflon a fost determinată prin termenii relației D e e m t e r - J o n e s (2). O deosebire mare față de coloanele clasice este valoarea ridicată a constantei C_l (rezistența la transferul de masă în faza lichidă). O explicație posibilă este grosimea mai mare a stratului de fază staționară, ca urmare a aderenței foarte scăzute a lichidelor la suprafața teflonului [6]. Astfel, o coloană confecționată în mod îngrijit are o eficacitate de aproximativ 50% din cea a unei coloane clasice.

Tipul fazei staționare are un rol mai important la coloanele cu teflon decît la cele cu suporți diatomitici. Curbele din figura 1 indică rezultatele unui studiu comparativ între diglicerol, squalan și carbowax-400 aplicați pe Kel F 8. Se remarcă eficacitatea ridicată a squalanului și carbowaxului în raport cu diglicerolul. Explicația acestei comportări este, probabil, aderența diferită a lichidelor organice la suprafața teflonului. În figura 2 se remarcă separarea

foarte bună a unui amestec de amine, etanol și apă pe o coloană cu poliglicol 1500 aplicat pe teflon; pentru comparație se dă separarea obținută cu aceeași fază staționară pe un suport de cărămidă refractară.

O lucrare interesantă în practica cromatografiei de gaze a fost utilizarea suportului de teflon în scopul evoluărilor calitative bazate pe sistemul indicilor de reținere Kowats *.

Proprietățile acestui sistem au făcut obiectul unui studiu foarte detaliat privind analiza unor serii omologe: *n* alcooli și amine alifatice primare, secundare și terțiare [2]. Utilizarea suportului de teflon exclude intervenția activității suportului, permițînd obținerea de precizii ridicate la determinarea indicilor. Rezultatele obținute sînt redate în figura 3. Reprezentările

Tabela 1

INCREMENTE ALE INDICELUI DE REȚINERE CARACTERISTICE DIVERSELOR FAMILII STUDIATE

Tipul coloanei	Amine primare		Amine secundare		Alcooli primari	
	ΔCH_2	$R(NH_2)$	ΔCH_2	$R(NH_2)$	ΔCH_2	$R(NH_2)$
Polară	105	505	90	370	104	712
Nepolară	97	245	97	165	103	190
ΔI	8	260	—7	205	1	522

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE INDICILOR DE REȚINERE AI UNOR SERII OMOLOGE [2]

Familie	ΔI_N^P
Alcooli alifatici primari	530—600
Amine alifatice primare	300—340
Amine alifatice secundare	150—200*
Amine alifatice terțiare	20— 50

* Cu excepția dimetilaminei.

indicelui de reținere în funcție de numărul de atomi de carbon din moleculele componenților seriilor omologe sînt linii drepte, verificînd relația:

$$I = R + n\Delta CH_2 \qquad (3)$$

în care n este numărul de atomi de C, mai mare decît 3. Constanta R este specifică seriei și naturii fazei staționare, iar ΔCH_2, incrementul indicelui, are valori cuprinse între 90 și 103, depinzînd foarte puțin de structura componentului și de natura fazei staționare (tabela 1).

Diferențele dintre indicii aceleiași substanțe determinați pe coloana polară și pe cea nepolară ($\Delta I_{Nep.}^{Pol.}$), cu excepția primilor doi membri, sînt constante pentru aceeași serie și sensibil diferite de la o serie la alta.

* Sistemul indicilor de reținere și proprietățile acestuia sînt descrise și comentate în lucrare [5].

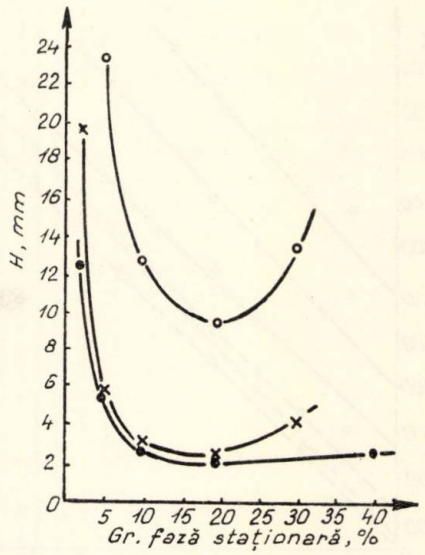


Fig. 1. Influența cantității și naturii fazei staționare asupra eficienței unei coloane cu suport Kel-F de 0,2—0,3 mm [8]; proba, *n*-butanol; temperatura coloanei, 75°C:
● — carbowax; x — squalan; O — diglicerol.

Astfel, în tabela 2 sînt date incrementele specifice pentru familiile studiate. Se observă precizia ridicată obținută pentru seria alcoolilor alifatici primari și pentru aminele alifatice primare.

Autorii stabilesc o variație de 0,5—1% pentru indicii de reținere determinați pe coloana nepolară între 70 și 130°C, fapt care sugerează și posibilitatea operării în condiții de temperatură diferite pe cele

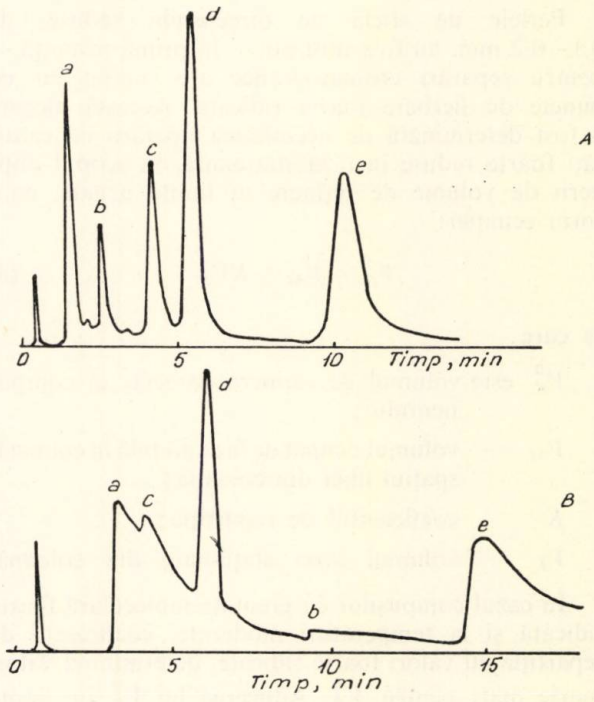


Fig. 2. Separarea unui amestec de amine pe suport teflon (*A*) și pe suport de cărămidă C_2 (*B*); faza staționară — 20% g; poliglicol 1 500, 70°C; gaz purtător — H_2.
a — dimetilamină; *b* — dietilamină; *c* — izobutilamină; *d* — etanol; *e* — apă.

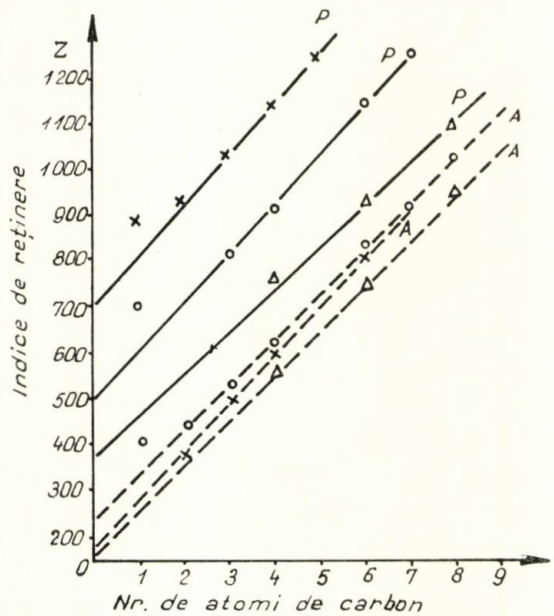


Fig. 3. Variația indicelui de reținere în funcție de numărul de atomi de carbon din restul alchilic [2]:
P — coloană polară; *A* — coloană nepolară; x — alcooli primari; o — amine primare; Δ — amine secundare.

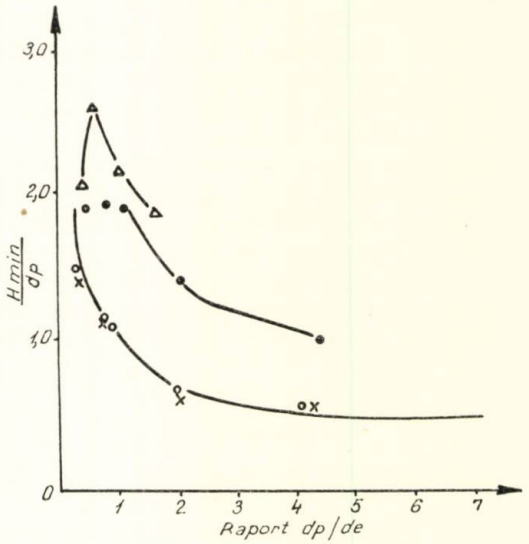


Fig. 4. Influența raportului diametrelor, granulei (d_p) și coloanei (d_c) asupra înălțimii talerului [12]:
Δ — cromosorb cu d_p efectiv; ● — cromosorb cu d_p mediu; O — perle de sticlă cu d_p efectiv; × — perle de sticlă cu d_p mediu.

două coloane, ceea ce mărește cu mult aplicabilitatea metodei.

În afară de teflon și polimerii înrudiți, s-a mai studiat și utilizarea polietilenei Mipor 14 cu structură poroasă, drept suport, cu utilizare pînă la 170°C [9].

B. Sticla

Perlele de sticlă de dimensiuni reduse, de 0,1—0,2 mm, au fost utilizate — în primă instanță — pentru separări cromatografice ale compușilor cu puncte de fierbere foarte ridicate. Această alegere a fost determinată de necesitatea operării cu cantități foarte reduse în fază staționară, în scopul obținerii de volume de reținere în limite uzuale, conform ecuației:

$$V_R^0 = V_M + KV_L \qquad (4)$$

în care:

V_R^0 este volumul de reținere corectat al componentului;

V_M — volumul ocupat de faza mobilă în coloană, spațiul liber din coloană;

K — coeficientul de repartiție;

V_L — volumul fazei staționare din coloană.

În cazul compușilor cu greutate moleculară foarte ridicată și la temperaturi moderate, coeficienții de repartiție au valori foarte ridicate, determinînd valori foarte mari pentru V_R^0. Aducerea lui V_R^0 în limite practic acceptabile este posibilă prin scăderea lui V_L la valori foarte mici. Aplicarea unor cantități de ordinul 0,05% fază staționară a necesitat un suport cu activitatea practic nulă.

H i s h t a și colaboratorii [10]) utilizînd coloane cu perle de sticlă (diametrul 0,2 mm) și fază staționară ulei de silicon 0,05—0,2%, au obținut eluări ale unor hidrocarburi cu puncte de fierbere foarte ridicate în mai puțin de 20 min. Dintre acestea citām crysenul ($t_f = 448$°C) la 190°C și antrachinona ($t_f = 380$°C) la 175°C. N i k e l l y pune în evidență 50 p.p.m. acid acetilsalicilic ($t_{top.} = 135$°C, fără t_f) pe o coloană cu perle de sticlă de ⌀ = 0,2 mm și fază staționară 0,25% carbowax + 0,4% acid izoftalic [11]. Coloanele menționate au, în general, o eficiență moderată, însă o putere de separare bună care se datorește valorii ridicate a coeficientului de repartiție *K*. Cantitatea de fază staționară ce se poate depune pe perlele de sticlă este limitată la maximum 3%.

Caracteristice pentru coloanele cu suport din perle de sticlă sînt valorile constantei de difuziune aparentă *A* și ale rezistenței la transferul de masă în faza gazoasă C_1, care sînt mai mici decît în cazul suporților diatomitici. Explicația pentru *A* rezidă în uniformitatea granulelor, care sînt aproape sferice, iar absența porilor — în care difuziunea gazelor este lentă — determină scăderea parametrului C_1. O confirmare experimentală este cuprinsă în lucrarea lui S t e r n b e r g [12], în care se face un studiu comparativ între eficacitatea suportului cromosorb față de perlele de sticlă. În diagrama din figura 4 se observă eficacitatea superioară a perlelor de sticlă, fapt atribuit valorii mai reduse a parametrului C_1; foarte interesantă este scăderea înălțimii echivalente a talerului teoretic sub dimensiunea granulei coloanei $\left(\frac{H_{\min}}{d_p} < 1\right)$. Valorile pentru $H_{\min}$ sînt calculate, formula fiind corectată pentru condițiile experimentale ale curgerii gazului prin coloană. Valoarea redusă a lui *A* se reflectă în independența performanței coloanei cu sticlă de spectrul granulometric.

Comportarea fazei staţionare aplicată pe sticlă face, de asemenea, obiectul unor studii. Hawkes [13] constată că viscozitatea fazei staţionare are o influenţă mult mai mare în cazul aplicării pe sticlă decît la aplicarea pe cromosorb sau pe o coloană capilară. Acelaşi lucru se constată şi în privinţa dimensiunilor suportului de sticlă. Concluziile sînt stabilite în diagrama η, K din figura 5, în care capacitatea de separare este apreciată prin valoarea coeficientului de repartiţie K pentru coloane izoeficiente. Această comportare ar limita utilizarea optimă a coloanelor cu sticlă către temperaturi mai scăzute, la care viscozitatea ridicată poate asigura un coeficient de repartiţie bun. Aceiaşi autori demonstrează lipsa activităţii catalitice a suportului de sticlă în comparaţie cu suportul celit, prin ridicarea limitelor de descompunere a fazelor staţionare. Astfel, polietilenglicolul s-a descompus la 100°C pe celit şi a rezistat pînă la 140°C pe sticlă; diglicerolul, care s-a descompus la 50°C pe celit, a putut fi utilizat la 150°C pe sticlă.

Lysy [14] atrage atenţia asupra dificultăţilor întîmpinate la obţinerea de acoperiri uniforme cu fază staţionară a suportului de sticlă şi descrie o metodă de preparare a coloanelor reproductibile, utilizînd vacuumul drept mijloc de uniformizare a lichidului în coloană.

Deşi valorile constantei de difuziune aparentă A şi ale rezistenţei la transferul de masă în fază gazoasă C_1 sînt scăzute, eficacitatea coloanelor cu suport de perle de sticlă riscă să rămînă totuşi la un nivel scăzut atunci cînd cantităţile de fază staţionară sînt ceva mai ridicate, datorită neuniformităţii peliculei, ceea ce determină o rezistenţă mare la transferul de masă în faza staţionară C_l. Astfel, Ohline [15], examinînd microscopic particulele de 0,2—0,25 mm diametru cu 0,25% ulei de silicon, observă strîngerea excesivă a lichidului de acoperire (grosime aproximativă 30 μ) la punctele de contact al granulelor.

Proprietăţile deosebite ale acestui tip de suport au stimulat preocuparea de a se înlătura aceste deficienţe.

Giddings a propus utilizarea de particule de sticlă zgîriate sau în formă de dinţi de ferăstrău, pentru uniformitatea stratului de lichid [16, 17].

Ohline [15] descrie o metodă pentru gravarea perlelor cu HF gazos diluat. Zona atacată, realizată în acest fel, este descrisă ca fiind de aproximativ 0,4 μ adîncime şi cu un model de gravură foarte eficace, care nu poate fi realizat prin abraziune sau prin corodare cu HF în fază lichidă. Astfel, examinarea microscopică a particulelor cu $\varnothing = 0{,}2—0{,}25$ mm cu 0,25% ulei de silicon nu mai indică strîngerea preferenţială a lichidului la punctele de contact. În diagrama din figura 6 se poate observa mărirea eficacităţii coloanei cu suport de perle de sticlă gravate B în comparaţie cu coloana cu suport de perle de sticlă negravate A, cu păstrarea celorlalte condiţii experimentale constante.

Rezultate interesante în separarea acizilor graşi au fost obţinute de Nikelly [18], care, utilizînd o coloană de 2 m cu 0,25% carbowax + 4% acid izoftalic, aplicat pe suport de perle de sticlă de 0,2 mm şi lucrînd în regim izoterm sau programat, reuşeşte să analizeze un amestec de 13 acizi liniari

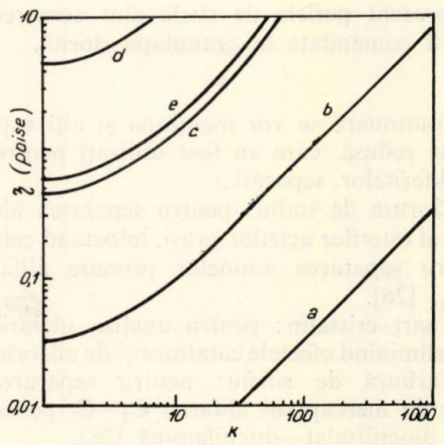


Fig. 5. Variaţia coeficientului de repartiţie K în funcţie de viscozitate η pentru $H_{min} = 0{,}1$ cm [13]:

a — perle de sticlă cu diametrul 0,05 cm cu 0,5% fază staţionară; *b* — perle de sticlă cu diametrul 0,01 cm cu 0,5% fază staţionară; *c* — coloană capilară cu grosimea filmului 10^{-4} cm; *d* — coloană capilară cu grosimea filmului 10^{-5} cm; *e* — cromosorb P 35 mesh cu 10% fază staţionară.

între C_2 şi C_{11}. Cozile sînt complet eliminate la componenţii inferiori sau mult reduse la componenţii mai grei. În regim programat analiza durează 28 min.

Mlejnek [19] raportează identificarea rapidă şi sigură a esterilor dimetilici complecşi ai acizilor bibazici folosind o coloană cu suport de perle de sticlă cu $\varnothing = 0{,}2—0{,}25$ mm şi ulei de silicon sau poliesteri ca fază staţionară.

Perlele de sticlă au mai fost utilizate pentru:

— analiza produselor de reacţie ale olefinelor cu oxigenul [22] şi cu ozonul [23] pe faza staţionară dinonilftalat;

— separarea unui amestec de cetone cu limite de fierbere 57—156°C pe fază staţionară carbowax 0,25% şi a unui amestec de hidrocarburi nepolare cu limite de fierbere 174—253°C pe fază staţionară apiezon L, cu rezultate superioare în comparaţie cu suportul celit [24].

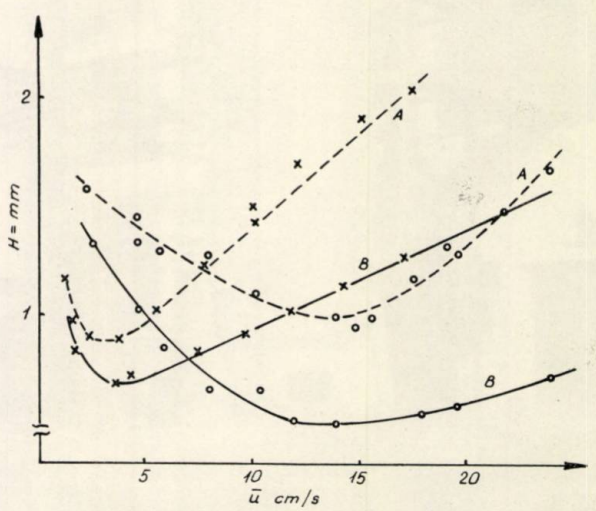


Fig. 6. Înălţimea echivalentă a talerului teoretic H pentru *n*-nonan în funcţie de viteza liniară a gazului în coloană (u) [15]:

– – – perle negravate 50—70 mesh; — perle gravate 50—70 mesh; o — gaz purtător H_2; x — gaz purtător N_2.

În prezent perlele de sticlă sînt comercializate, putînd fi comandate la granulația dorită.

★

În continuare se vor menționa și alți suporți cu activitate redusă, care au fost utilizați pentru rezolvarea diferitelor separări:

— Clorura de sodiu: pentru separarea alcoolilor grași și ai esterilor acizilor grași, înlocuind celitul [25] și pentru separarea aminelor primare alifatice cu C_{12}—C_{18} [26].

— Cuarț cristalin: pentru analiza uleiurilor terpenice, eliminînd efectele catalitice și de adsorbție [27].

— Carbură de siliciu: pentru separarea unui amestec de mercaptani alifatici C_3—C_5 pe faza staționară dioctilftalat—difenilamină [28].

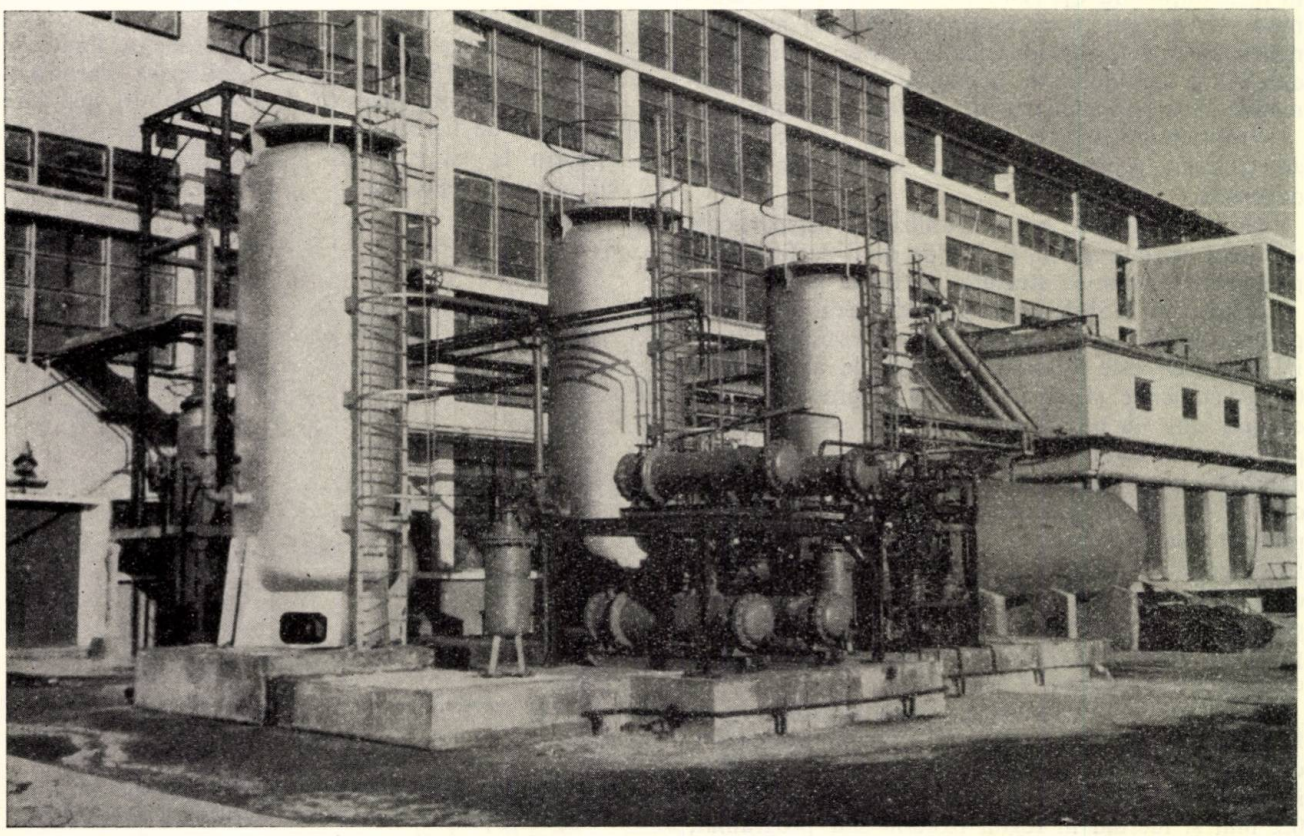
Concluzii

Utilizarea suporților cu activitate redusă în cromatografia gaz-lichid aduce îmbunătățiri în ceea ce privește precizia și sensibilitatea metodei și permite să se întrevadă realizarea, în scurt timp, a unei tehnici independente pentru determinarea structurii chimice a substanțelor analizate, depășind una dintre limitele actuale ale metodei.

Volumul în creștere al lucrărilor publicate în acest domeniu indică interesul acordat eliminării unor ultime deficiențe și stabilirii caracteristicilor funcționale, în vederea unei mari extinderi a aplicațiilor.

Bibliografie

1. Giddings, J. C. În: Anal. Chem., **35**, dec. 1963, p. 1 999.
2. Landault, C., și Ghiochon, G. În: J. Chromatogr., **13**, 1964, p. 327.
3. Dal, Nogare, S. și Juvet, R. S. Gas-liquid chromatography, New York Interscience Publishers, 1962, p. 141.
4. Dolgov. B. N. Cataliza în chimia organică, Editura tehnică (traducere), 1962, p. 339, 344 și 356.
5. Ettre, L. S. În: Anal. Chem., **36**, nr. 8, 1964, p. 31—41 A.
6. Landault, C. și Guichon, G. În: J. Chromatogr., **3**, 1962, p. 133.
7. Fales, H. M. și Pisano, J. J. În: Anal. Biochem., 3, 1962, p. 337.
8. Kirkland, J. J. În: Anal. Chem., **35**, nr. 13, 1963, p. 2 003.
9. Baum, E. M. În: J. Gas Chromatogr., nr. 1, 1963, p. 11, 13—15.
10. Hishta, G., Messerly, J. P. șiReshke, R. F. În: Anal. Chem. **32**, nr. 7, 1960, p. 880.
11. Nikelly, J. G. În: Anal. Chem., **36**, nr. 12, 1964, p. 2 248.
12. Sternberg, J. C. și Poulson, R. E. În: Anal. Chem., **36**, nr. 8, 1964, p. 1 492.
13. Hawkes, S. J. și Mooney, E. F. În: Anal. Chem., **36**, nr. 8, 1964, p. 1 492.
14. Lysy, I. și Newton, P. R. În: Anal. Chem., **36**, nr. 4, 1964, p. 949.
15. Ohline, R. W. și Jojola, R. În: Anal. Chem., **36**, nr. 8, 1964, p. 1 681.
16. Giddings, J. C. În: Anal. Chem., **34**, nr. 458, 1962, cf. ref. (15).
17. Giddings, J. C. În: Anal. Chem., **35**, nr. 439, 1963, cf. ref. (15).
18. Nikelly, J. G. În: Anal. Chem., **36**, nr. 12, 1964, p. 2 244.
19. Mlejnek, O. În: Chem. Průmysl, **14/39**, nr. 11, 1964, p. 586, cf. Rev. Chim., **16**, nr. 6, 1965, p. 366.
20. Bunbury, D. L. și Osyany, M. S. În: J. Chromatogr., **19**, nr. 1, 1965, p. 12.
21. Knapman, C. În: Gas Chromatography Abstracts, Butterworth — London.
22. Cvetanovic, R. J. În: Can. J. Chem., **36**, nr. 4, 1958, p. 623—634, cf. ref. 21—1958.
23. Vrbski, T. și Cvetanovic, R. J. În: Can. J. Chem., **38**, 1960, p. 1 063—1 069, cf. ref. 21, 1960.
24. Hishta, C., Messerly, J. P. și Reshke, R. F. În: Anal. Chem., **32**, nr. 13, 1960, p. 1 730.
25. Cropper, F. R. și Heywood, A. În: Nature, **174**, nr. 1 440, 1954, p. 1 063—1 064.
26. Nelson, J. și Milun, A. În: Chem. Ind. (London), nr. 23, 1960, p. 663.
27. Matzura Tamon și colab. În: J. Chem. Soc. Japan., **64**, nr. 5, 1961, p. 799, cf. ref. Ref. J. Himia, 1962, 7D, p. 155.
28. Sunner, S., Karrman, K. J. și Sunden, V. În: Microchim. Acta, nr. 7—8, 1956, p. 1 144.



Vedere parțială a uzinei de medicamente — București.

Voichiţa Vîtca, Monica Zaharia şi Francisca Johan

APLICAREA METODEI CROMATOGRAFICE PE STRAT SUBŢIRE LA STUDIUL REACŢIEI DE ALCHILARE A FENOLILOR SUBSTITUIŢI CU BUTENE

Unul dintre factorii importanţi, care determină posibilitatea folosirii diferitelor clase de polimeri sintetici îl constituie stabilitatea polimerului faţă de acţiunea termooxidativă a temperaturilor înalte în procesele de formare şi granulare, cît şi exploatarea produselor care se obţin din polimer. În procesele de prelucrare, poliolefinele se degradează termic, oxidativ, sub acţiunea luminii, descărcărilor electrice şi agenţilor atmosferici; ca urmare, posibilităţile lor fizico-mecanice sînt micşorate. Dat fiind că distrugerea structurală termooxidativă a polipropilenei şi polietilenei este rezultatul proceselor intense oxidative, o oprire sau o întîrziere a distrugerii termooxidative a polimerului în condiţiile atmosferice poate fi atinsă prin compoundarea lui cu produşi antioxidanţi — stabilizatori, care pot avea diferite structuri chimice: antioxidanţi fenolici, aminici, conţinînd fosfor, azot, sulf [1]. Au o mare importanţă stabilizatorii alchilfenolici cu acţiune sinergetică nevolatili şi care rămîn permanent asociaţi cu polimerul [2], deoarece aminele colorează polimerul şi în plus sînt şi cancerigene.

În scopul alegerii antioxidanţilor alchilfenolici cu eficacitate maximă sînt indicaţii de literatură, cu privire la studierea mecanismului de transformare a alchilfenolilor în procesul de inhibare oxidativă, în funcţie de substituenţii nucleului benzenic, deoarece aceşti substituenţi influenţează eficacitatea antioxidantă. Fenolul substituit cu două grupe terţ-butil, în poziţia 2,6-(grupe care produc o împiedicare sterică a OH fenolic) şi o grupă *n*-butil,-etil,-metil sau *sec*-butil, în poziţia *para* faţă de OH fenolic, sînt cei mai eficaci antioxidanţi. Dacă însă în poziţia *para* se introduce o grupă terţ-butil, eficacitatea antioxidantă este diminuată, deoarece nu mai este posibil mecanismul chinoidic al antioxidantului ca în primul caz. Cînd OH fenolic este înlocuit cu hidrogen, activitatea antioxidantă dispare complet.

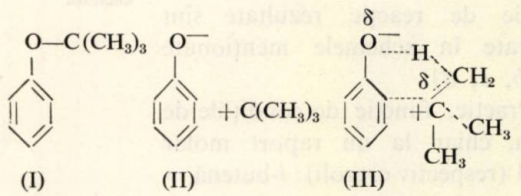
Solubilitatea (compatibilitatea) în polimer este o condiţie esenţială în comportarea antioxidantului. Grupa etil în poziţia *para* oferă o solubilitate mai mare a antioxidantului în polietilenă, fapt care face ca 2,6-diterţ-butil-4-etilfenolul să fie mai activ decît 2,6-diterţ-butil-4-metilfenolul.

Avînd în vedere că stabilizatorul alchilfenolic reacţionează cu hidroperoxizii polietilenei, conform reacţiei:

$$RO_2^{\bullet} + ROH \rightarrow ROOH + RO^{\bullet}$$

se poate spune că stabilitatea legăturii C_6H_5O-H determină eficacitatea inhibitorului; cu cît e mai slabă legătura C_6H_5O-H cu atît este mai activ radicalul $C_6H_5O^{\bullet}$ şi cu atît mai repede reacţionează antioxidantul cu radicalul hidroperoxidic $RO_2^{\bullet}$. Introducerea în ciclul aromatic a fenolului substituit pozitiv duce la micşorarea stabilităţii legăturii C_6H_5O-H şi prin urmare şi la o mai mare stabilitate a radicalului.

Activitatea diferită a antioxidanţilor alchilfenolici depinzînd de structura lor chimică, pentru a obţine antioxidanţi alchilfenolici cu acţiune bună pentru polimer, trebuie alese substituentul şi poziţia de alchilare. Poziţia în care are loc alchilarea depinde de grupele substituente şi de structura fenolului alchilat. Crezolii şi xilenolii, funcţie de condiţiile de alchilare folosite, nu pot fi substituiţi cu grupe terţ-butil între două grupe metil, sau între o grupă metil şi una hidroxil, ca, de exemplu: 3,5-dimetilfenolul nu adiţionează *i*-butena. Funcţie de condiţiile de lucru, alchilarea poate fi efectuată în poziţia *orto* sau *para* faţă de oxidrilul fenolic, poziţii care sînt la fel activate de grupa hidroxilică. Pe această bază substituţia ar fi cel puţin o treime în poziţia *para*. Efectul steric tinde să crească proporţia de izomer *para* format iniţial. Proporţia de izomer para poate să crească şi pe seama izomerului, în special în cazul substituţiei cu grupe terţ-alchil. În cazul alchilării termice a fenolului cu *i*-butenă, alchilarea are loc în poziţia *orto*, izomerul *para* şi eterii fenolici obţinuţi fiind în cantităţi mici. Acest lucru se explică prin intermediarii posibili I, II şi III:



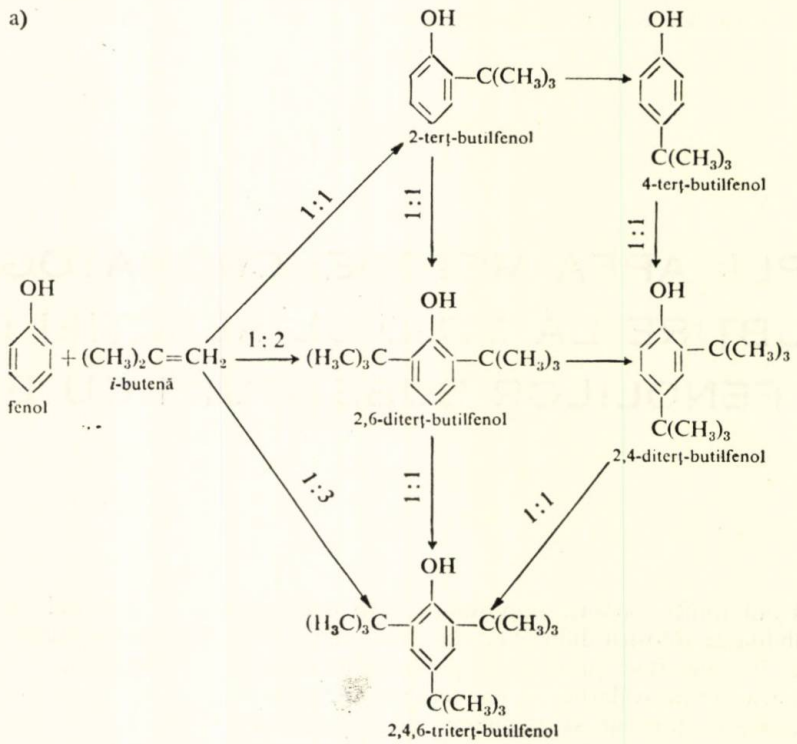
(I) (II) (III)

o-Alchilarea prin eterul fenil-alchil (I) este puțin probabilă. Eterul terț-butilfenil se rearanjează ușor prin încălzire, pentru a da *para*, și nu *o*-terț-butilfenol. Wheland consideră mecanismul de rearanjare a eterilor fenilalchilici ca o ciocnire, care favorizează disociația și recombinarea sau transferul direct al radicalului alchil la o altă moleculă. În cazul alchilării necatalitice a fenolului cu terț-butilclorură nu s-a pus în evidență eterul fenolic în produsele de reacție. Al doilea intermediar (II) reprezintă un transfer complet de protoni de la fenol la olefină pentru a forma o pereche de electroni, care, din cauza constantei dielectrice mici a moleculei, va rămîne asociat în decursul reacției. Nu este mare diferența între intermediarul (II) și (III), în care *i*-butena este interesată și fiecare dintre ei poate fi indus în *o*-alchilare. Intermediarul (II) are o mare importanță în cazul alchilării fenolului cu *i*-butena în mediu dielectric înalt, deoarece în prezență de cantități mari de apă, unde disociația perechii de electroni este favorabilă, alchilarea este posibilă atît în poziția *orto* cît și *para*. Intermediarul (III) pare să explice cel mai bine *o*-alchilarea cu *i*-butenă [3].

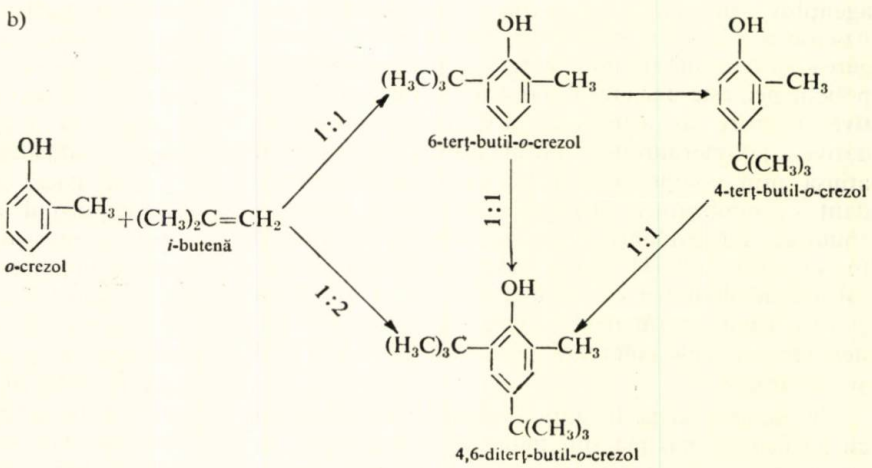
Avînd în vedere considerentele enumerate, s-a preparat 2,6-diterț-butil-*p*-crezolul [4], în scopul utilizării lui ca antioxidant. Efectuarea alchilării *p*-crezolului (impurificat eventual cu *o*-, *m*-crezol și fenol), cu fracțiunea C_4 (butan-butenă), în prezență de H_2SO_4 drept catalizator, în condițiile optime de lucru, pentru a obține o conversie maximă în 2,6-diterț-butil-*p*-crezol a necesitat o serie de analize care să permită urmărirea reacției de alchilare pe parcurs. În vederea punerii la punct a metodei de analiză cromatografică pe strat subțire, pentru identificarea și studierea diferiților compuși care pot rezulta din procesul de alchilare — studiu care face obiectul prezentei lucrări — s-au efectuat reacții de alchilare la diverse rapoarte molare ale *i*-butenei în prezență de H_2SO_4 și *a)* fenol sau *b)* *o*-crezol, sau *c)* *m*-crezol sau *d)* *p*-crezol. Produsele de reacție rezultate sînt indicate în schemele menționate *(a, b, c, d)*.

Practic, funcție de condițiile de lucru, chiar la un raport molar fenol (respectiv crezoli): *i*-butenă =

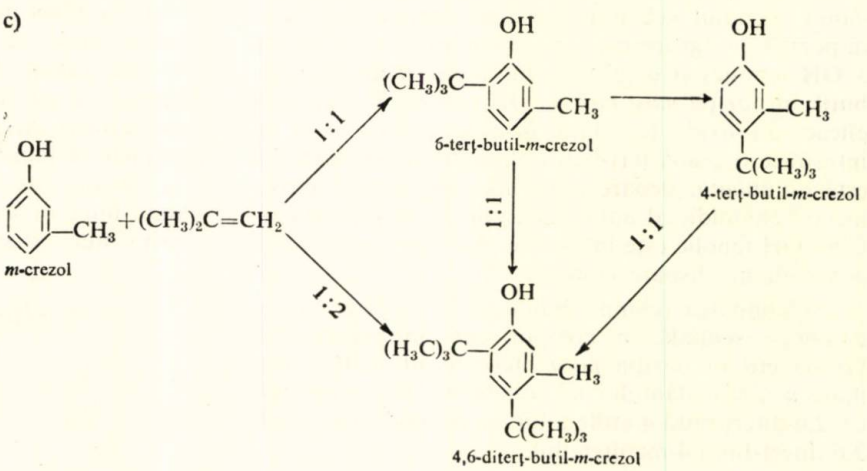
a)



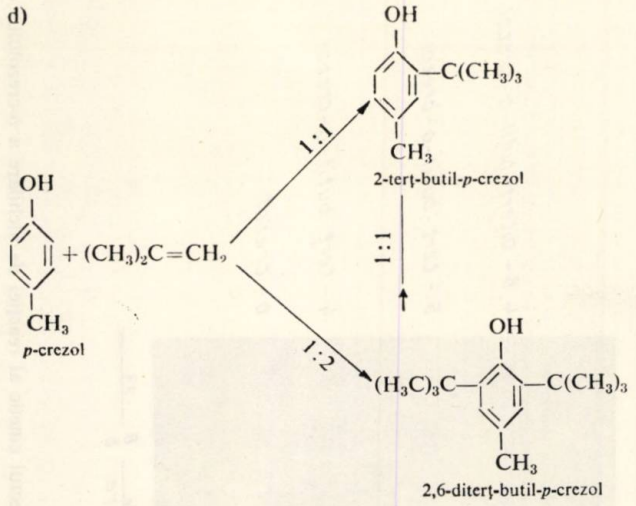
b)



c)



d)



1 : 1, se pot forma simultan toți compușii de alchilare într-o proporție mai mare sau mai mică.

Partea experimentală

În instalația descrisă [4] s-au alchilat fenol, *o*-, *m*-, respectiv *p*-crezol (1 mol), utilizînd acid sulfuric drept catalizator (0,058 moli) cu *i*-butenă (g/h = 25) la 60°C, sub agitare (110 rot/min.)

Consumul de *i*-butenă în timp este redat în tabela 1 și figura 1 a.

Se observă că *m*-crezolul se alchilează cel mai ușor, iar *o*-crezolul cel mai greu.

Paralel s-au alchilat în aceeași instalație tricrezolii, *m*- și *p*-crezolul (1 mol), în prezență de H_2SO_4 concentrat (0,058 moli), cu fracțiunea C_4 (butan-butenă), (debit = 16,6 l/h), la 60°C, sub agitare (110 rot/min) [4]. Fracțiunea C_4 conține 14,2% *i*-butenă. Consumul de *i*-butenă din fracțiunea C_4 este redat în tabela 2 și figura 1 b.

Produsele rezultate au fost studiate cromatografic (fig. 4 b, 8, 9).

Studierea cineticii reacției de alchilare a crezolilor cu *i*-butenă și fracțiunea C_4 (butan-butenă) s-a realizat prin folosirea unei metode cromatografice pe strat subțire ca fiind adecvată acestui studiu.

Tehnica cromatografică folosită se bazează pe separarea prin adsorbție pe strat subțire a compușilor fenolici. Ca adsorbant s-a utilizat silicagel activ, avînd o granulație de maximum 80 μ și care conține înglobat sulfat de calciu semihidrat, drept liant, iar ca eluent s-a utilizat un amestec de dizolvanți format din hexan sau ciclohexan-cloroform-dietilamină în proporție de 5 : 4 : 1 (în volume).

Pentru punerea în evidență a zonelor compușilor fenolici separați pe cromatoplacă, s-au utilizat trei reactivi de relevare, și anume:

1) acid sulfanilic diazotat, reactiv specific funcției fenolice și care dă colorații diferite (roșii, portocalii, galbene, albe etc.), pentru diferiții fenoli prezenți în probe;

2) amestec de fericianură de potasiu și clorură ferică, reactiv foarte sensibil pentru grupările reducătoare, avînd posibilitatea de relevare a tuturor compușilor fenolici prezenți. Zonele rezultate la relevare sînt albastre-violet;

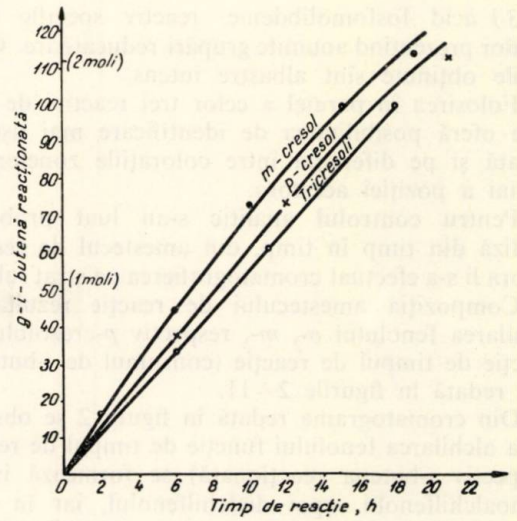


Fig. 1 *a*. Consumul de *i*-butenă în funcție de timpul de reacție.

Tabela 1

Crezoli 100%	g *i*-butenă reacționată după nr. de ore									
	2	2,5	3,5	4	4,5	5	9	15	18	23	29
Fenol				50			84	142	162		
o-Crezol									80	94	112
m-Crezol	100	110	136								
p-Crezol		80			112	120					

Tabela 2

Crezoli 100%	g *i*-butenă reacționată după nr. de ore								
	2	6	10	11	12	15	18	19	21
m-Crezol		38	72			99		112	
p-Crezol	16	33			73		105		112
Tricrezoli*				61			99		

* Un amestec de fenol, *o*-, *m*-, *p*-crezol, 2,5-xilenol, 2,6-xilenol.

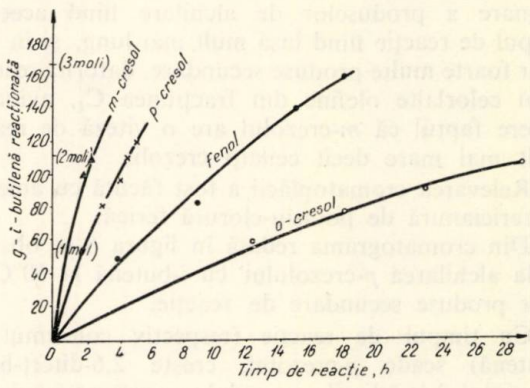


Fig. 1 *b*. Consumul de *i*-butenă din fracțiunea C_4 în funcție de timpul de reacție.

3) acid fosfomolibdenic, reactiv specific compușilor prezentînd anumite grupări reducătoare. Coloraţiile obţinute sînt albastre intens.

Folosirea în paralel a celor trei reactivi de relevare oferă posibilitatea de identificare mai uşoară, bazată şi pe diferenţa între coloraţiile zonelor, nu numai a poziţiei acestora.

Pentru controlul analitic s-au luat probe de analiză din timp în timp, din amestecul de reacţie, cărora li s-a efectuat cromatografierea pe strat subţire.

Compoziţia amestecului de reacţie rezultat la alchilarea fenolului *o*-, *m*-, respectiv *p*-crezolului, în funcţie de timpul de reacţie (consumul de *i*-butenă), este redată în figurile 2—11.

Din cromatograma redată în figura 2 se observă că la alchilarea fenolului funcţie de timpul de reacţie (respectiv *i*-butena reacţionată) se formează iniţial monoalchilfenolii, apoi dialchilfenolul, iar în final apare trialchilfenolul şi dispar monoalchilfenolii.

Relevarea cromatoplăcii redată în figura 2 a fost făcută cu amestec de fericianură de potasiu şi clorură ferică, deoarece acest reactiv oferă posibilitatea punerii în evidenţă a tuturor compuşilor fenolici prezenţi în probă. În cazul alchilării fenolului la relevarea cu acid sulfanilic diazotat, zonele puse în evidenţă apar în coloraţii foarte pale.

Din cromatograma redată în figura 3 se observă că la alchilarea *o*-crezolului se formează simultan monoterţ-butil-*o*-crezol şi diterţ-butil-*o*-crezol.

Cu timpul de reacţie scade cantitatea de *o*-crezol şi creşte cantitatea de 4,6-diterţ-butil-*o*-crezol, monoterţ-butil-*o*-crezolul prezentînd un maximum.

Relevarea cromatoplăcii redată în figura 3 a fost făcută în paralel cu: *a)* amestec de fericianură de potasiu-clorură ferică şi *b)* acid sulfanilic diazotat, în scopul uşurării identificării compuşilor formaţi. (Zonele apărute în plus pe cromatogramă, faţă de compuşii principali de reacţie, se datoresc unei uşoare impurificări a *o*-crezolului cu fenol.)

Din cromatograma redată în figura 4 se observă că la alchilarea *m*-crezolului cu *i*-butenă dispare repede *m*-crezolul, creşte cantitatea de 4,6-diterţ-butil-*m*-crezol, monoterţ-butil-*m*-crezolul prezentînd un maximum încă din prima oră, în funcţie de timpul de reacţie (respectiv consumul de *i*-butenă). Nu apar practic compuşi secundari de reacţie.

La alchilarea *m*-crezolului cu fracţiunea C_4 (butan-butenă) reacţia decurge în acelaşi mod (ordinea de formare a produselor de alchilare fiind aceeaşi), timpul de reacţie fiind însă mult mai lung, şi în plus apar foarte multe produse secundare, datorită reacţionării celorlalte olefine din fracţiunea C_4, avînd în vedere faptul că *m*-crezolul are o viteză de reacţie mult mai mare decît ceilalţi crezoli.

Relevarea cromatoplăcii a fost făcută cu amestec de fericianură de potasiu-clorură ferică.

Din cromatograma redată în figura 5 se observă că la alchilarea *p*-crezolului cu *i*-butenă la 60°C nu apar produse secundare de reacţie.

Cu timpul de reacţie (respectiv consumul de *i*-butenă) scade *p*-crezolul, creşte 2,6-diterţ-butil-*p*-crezolul, 2-terţ-butil-*p*-crezolul prezintă un maximum la circa 2 ore, apoi scade treptat, reacţia fiind însă terminată după 4 ore, ceea ce reiese şi din diagrama

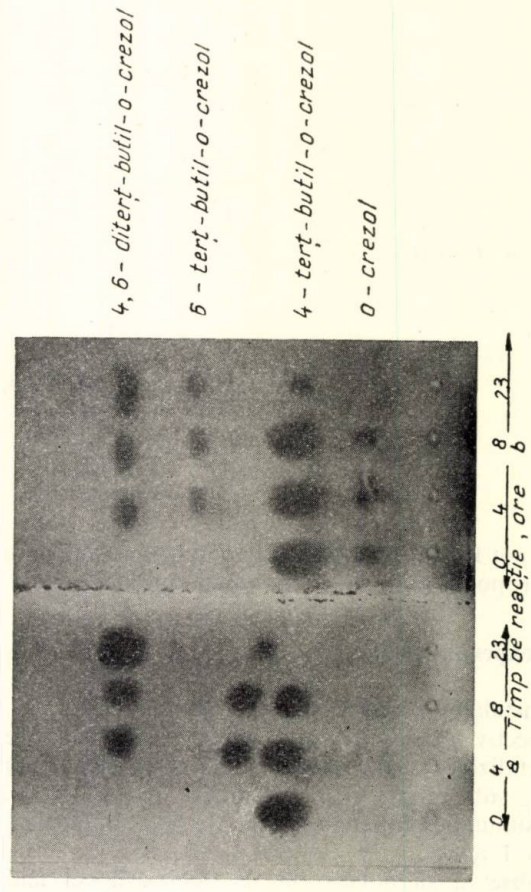


Fig. 3. Aspectul cinetic al reacţiei de alchilare a *o*-crezolului.

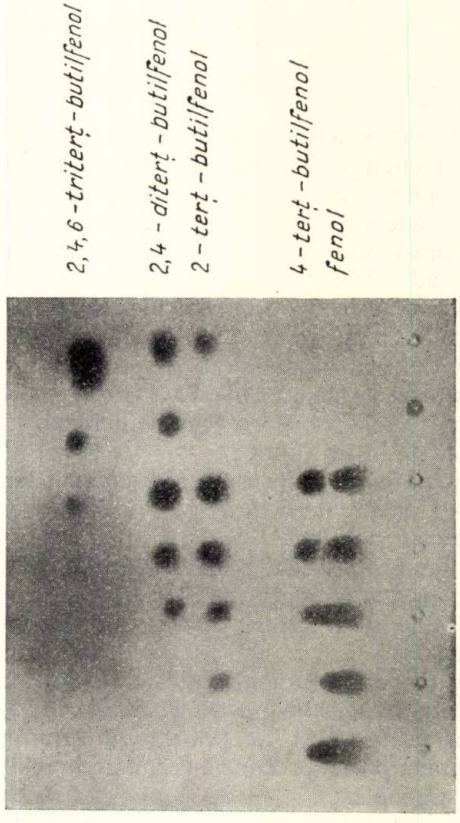


Fig. 2. Aspectul cinetic al reacţiei de alchilare a fenolului.

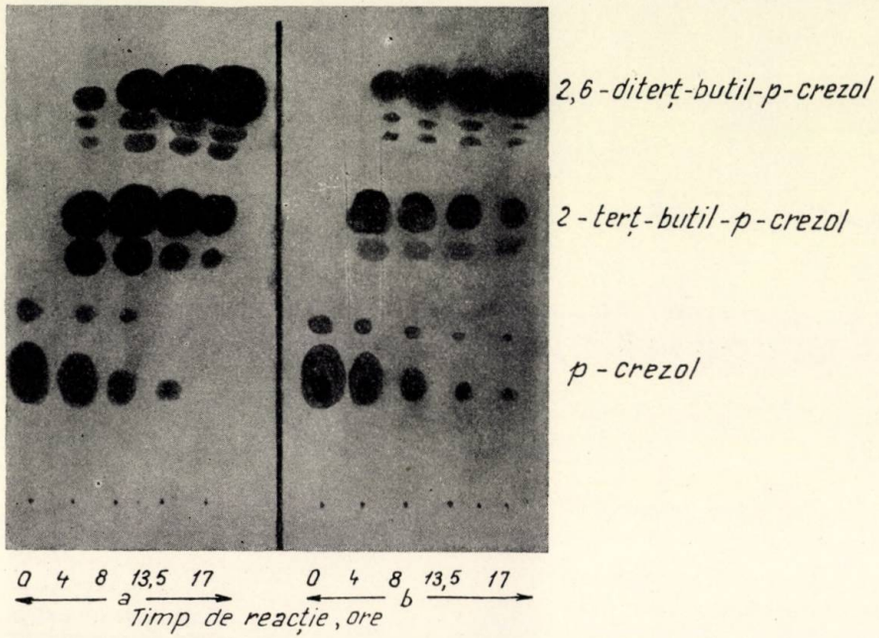


Fig. 8. Aspectul cinetic al reacției de alchilare a *p*-crezolului cu fracțiunea C_4 (butan-butenă) la 80°C: *a* — relevare cu acid fosfomolibdenic; *b* — relevare cu acid sulfanilic diazotat.

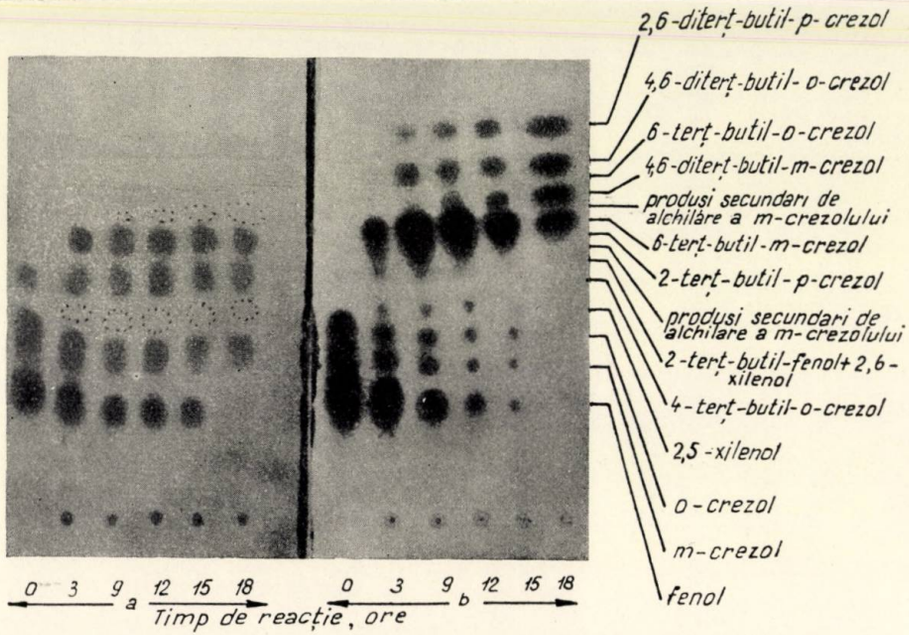


Fig. 9. Aspectul cinetic al reacției de alchilare a amestecului de crezoli cu fracțiunea C_4 (butan-butenă): *a* — relevare cu acid sulfanilic diazotat; *b* — relevare cu amestec de fericianură de potasiu — clorură ferică.

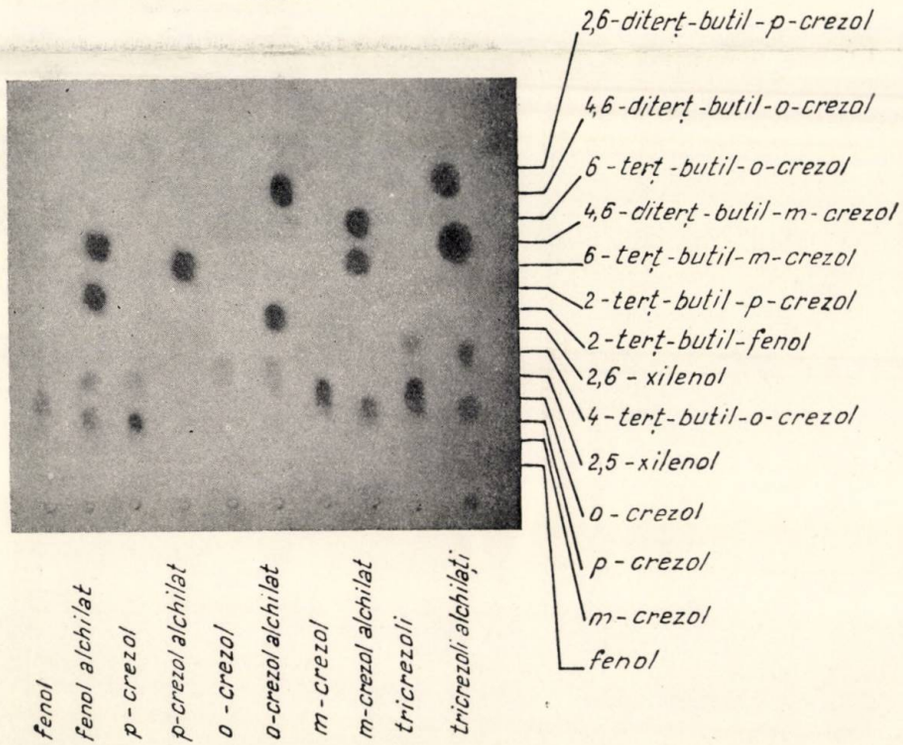


Fig. 10. Relevarea fenolului, *o*-, *m*-, *p*-crezolului, tricrezolilor și produselor lor de alchilare cu acid sulfanilic diazotat.

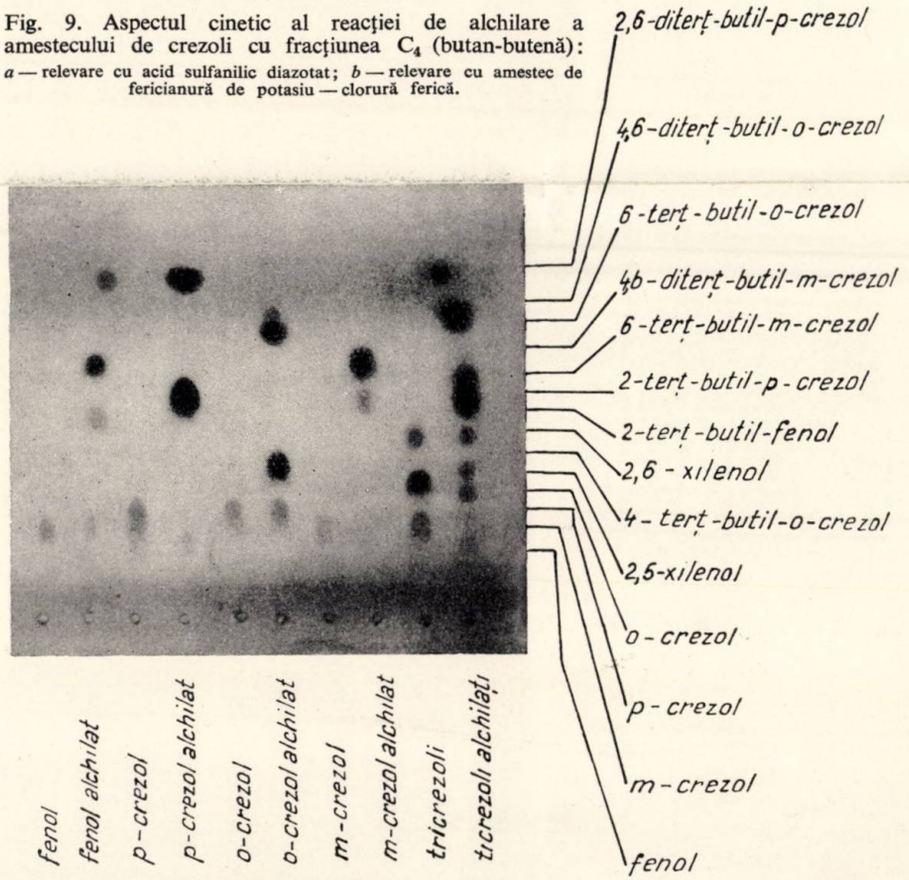


Fig. 11. Relevarea fenolului, *o*-, *m*-, *p*-crezolului, tricrezolilor și produselor de alchilare cu amestec de fericianură de potasiu și clorură ferică.

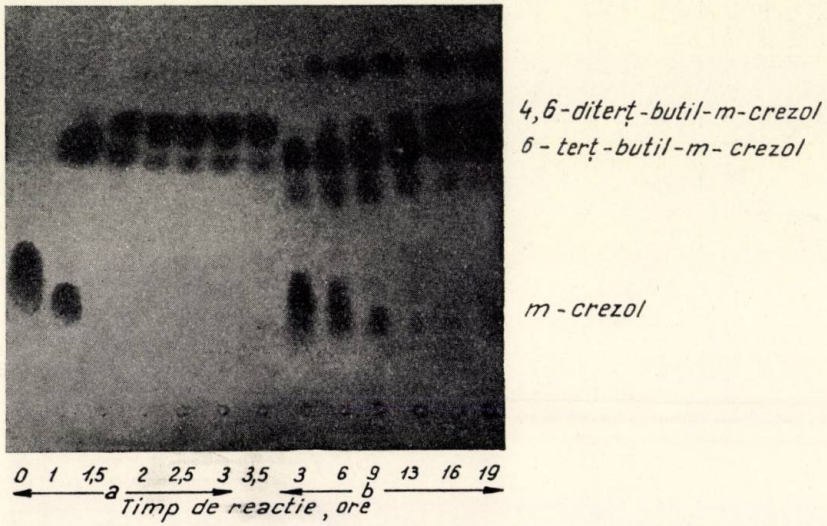


Fig. 4. Aspectul cinetic al reacției de alchilare a *m*-crezolului:
a — cu *i*-butenă; *b* — cu fracțiunea C_4 (butan-butenă).

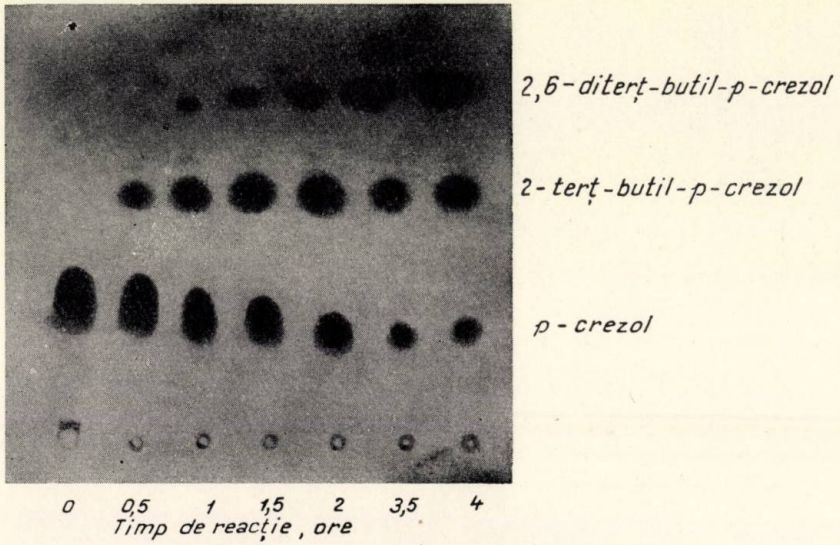


Fig. 5. Aspectul cinetic al reacției de alchilare a *p*-crezolului cu *i*-butenă la 60°C.

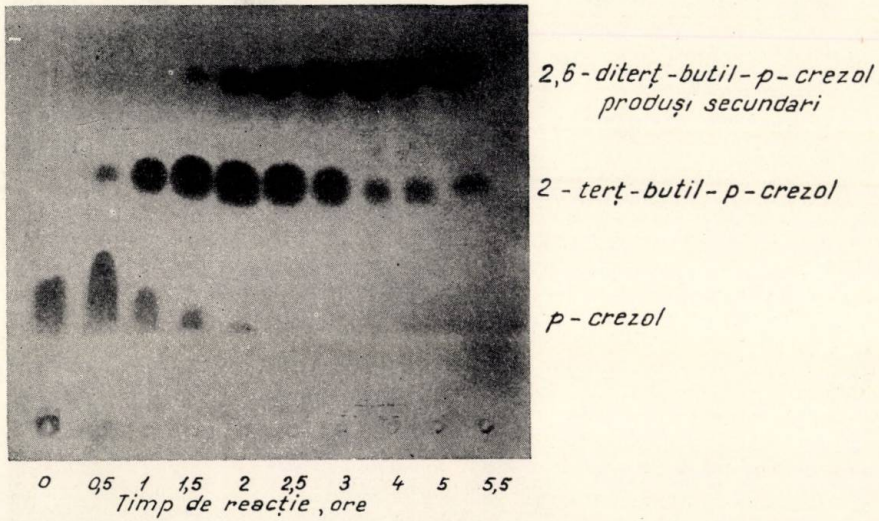


Fig. 6. Aspectul cinetic al reacției de alchilare a *p*-crezolului cu *i*-butenă la 80°C.

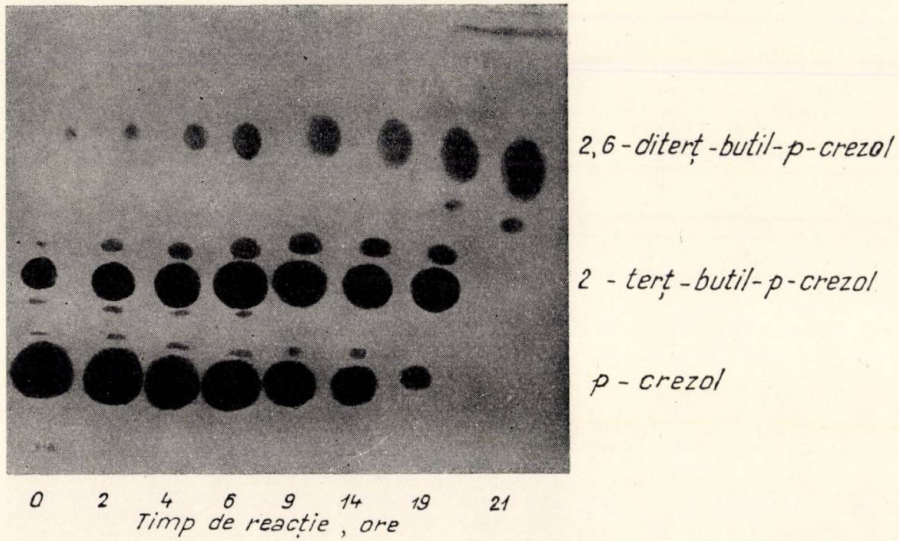


Fig. 7. Aspectul cinetic al reacției de alchilare a *p*-crezolului cu fracțiunea C_4 (butan-butenă) la 60°C.

din figura 1. Relevarea cromatoplăcii a fost făcută cu amestec de fericianură de potasiu-clorură ferică.

În cazul cromatografierii produselor de alchilare a *p*-crezolului este mai indicat acest reactiv de relevare, sensibilitatea reacției de culoare fiind mult mai mare decît în cazul utilizării acidului sulfanilic diazotat, cînd zonele rezultate pe cromatoplacă sînt albe-gălbui.

Din cromatograma redată în figura 6 se observă că ordinea de formare a produselor de alchilare a *p*-crezolului la 80°C este aceeași ca și la 60°C (fig. 5), cu deosebirea că se formează produse secundare de reacție.

Relevarea cromatoplăcii (fig. 7) a fost făcută cu acid fosfomolibdenic, reactiv, de asemenea, sensibil la produsele de alchilare a *p*-crezolului.

Din cromatogramele redate în figurile 7 și 8 se observă că la alchilarea *p*-crezolului cu fracțiunea C_4 (butan-butenă) la 60°C numărul produselor secundare de reacție ce apar datorită reacționării celorlalte olefine din fracțiunea C_4 cu *p*-crezolul este mult mai redus decît la 80°C. Ordinea de formare a produselor principale de reacție este aceeași ca în figura 5.

O O O

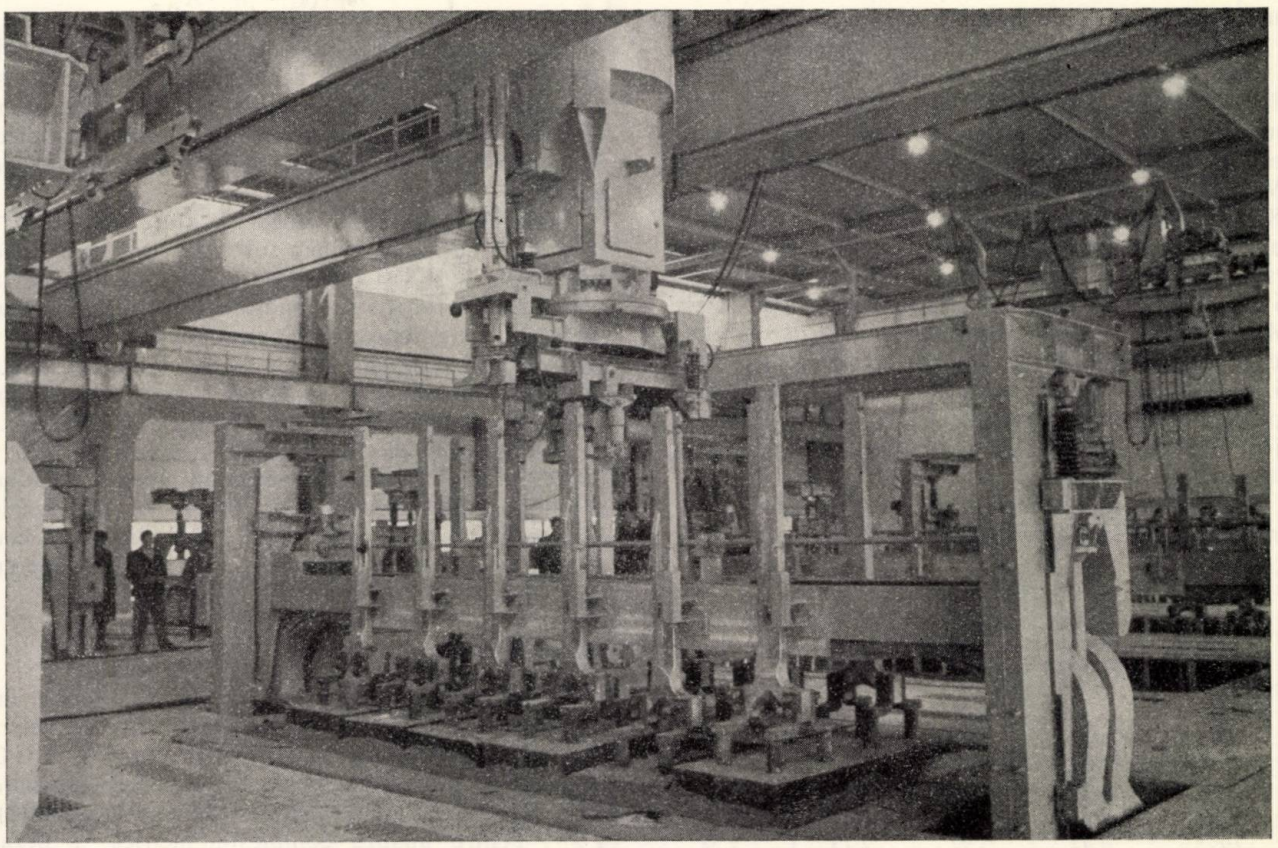
Din cromatograma redată în figura 9 se remarcă faptul că la alchilarea unui amestec de crezoli cu fracțiunea C_4, în condițiile date se obține o gamă întreagă de compuși de alchilare (terț-butilfenoli, respectiv crezoli). *m*-Crezolul, avînd o viteză de reacție mai mare, dă produse secundare cu olefinele din fracțiunea C_4.

Figurile 10 și 11 redau aspectul cromatografic general al materiilor prime: fenol, *m*-, *o*-, *p*-crezol, substanțe pure, tricrezoli (amestec de fenoli, xilenoli, crezoli), precum și compușii lor de alchilare obținuți de la fiecare materie primă în parte. Cromatogramele s-au efectuat în scopul identificării tuturor compușilor posibili prezenți în amestecul de reacție la alchilarea fenolului și crezolilor.

Bibliografie

1. Baum, B, și colab. În: S.P.E. Transactions **2**, 1962, p. 250—257.
2. Janes, M. N., Wolf, F. D. și colab. În: B.F. 1245606, 1960.
3. Goldsmith, E. A. și colab. În: J. Org. Chem. **33**, 1958, p. 1 871.
4. Paltin, E. și Vîtcă, V. Antioxidanți din grupa fenolilor alchilați. Utilizarea fracțiunii C_4 (butan-butene) la alchilarea *p*-crezolului. În: Rev. chim. **16**, nr. 11—12, 1965, p. 546—549.

O O O



Aspecte de la Uzina de aluminiu — Slatina.

I. Al. Crişan şi St. Taloescu

ANALIZA COMPLEXONOMETRICĂ A UNUI MINEREU DE MANGAN

În mod obişnuit la analiza unui minereu de mangan se determină conţinutul în mangan şi fier, iar analiza totală prevede şi determinarea silicei, bioxidului de mangan, fosforului şi sulfului [1]. Pe lîngă aceste substanţe, minereurile de mangan mai conţin şi calciu şi magneziu, uneori în cantităţi apreciabile. Deoarece fosforul şi sulful se află în urme, făcînd abstracţie de silice, analiza obişnuită a unui minereu de mangan se reduce la analiza unui amestec de cationi: Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} şi Mg^{2+}, care se poate realiza relativ uşor cu ajutorul metodelor complexonometrice de analiză. Acestea, în cazul manganului, au deosebitul avantaj că nu necesită oxidarea manganului la trepte superioare de valenţă, aşa cum cer majoritatea vechilor metode.

Pentru determinarea complexonometrică a manganului se cunosc mai multe metode [2—4], majoritatea bazate pe faptul că Mn^{2+} formează cu complexonul III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic) un complexonat relativ stabil [5, 6], a cărui constantă de stabilitate este $K_{MnY^{2-}} = 10^{13,58}$ [6], precum şi pe faptul că reacţia dintre Mn^{2+} şi complexonul III este o reacţie rapidă la temperatura camerei, practic instantanee.

Şi în ceea ce priveşte analiza complexonometrică a unor amestecuri de Mn^{2+} şi alţi cationi, se cunosc cîteva metode de analiză; ele, însă, au rezolvat numai parţial nevoile existente. Astfel, pentru amestecul de Fe^{3+} şi Mn^{2+} se cunosc procedeele date de Wilkins şi Hibbs [7], Körös şi Barcza [8], Radko şi Jakimec [9], Sajo [10] etc., iar pentru amestecul de Mn^{2+} şi Mg^{2+} procedeele date de Scribner [11] şi Povondra şi Šulcek [12]. Pentru amestecul de Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} şi Mg^{2+}, rezultat la analiza zgurelor, se cunosc procedeele date de Wakamatsu [13] şi Konkin şi Žicharova [14], dar care folosesc şi metode gravimetrice sau sînt complicate şi nu exploatează toate posibilităţile oferite de metodele complexonometrice.

În scopul stabilirii unei metode mai simple de analiză complexonometrică a amestecului de Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} şi Mg^{2+} este necesar să se cunoască exact domeniile de stabilitate ale etilendiaminotetraacetaţilor acestor elemente în funcţie de aciditatea mediului de reacţie. Deoarece aceste domenii se cunosc din lucrările anterioare [15, 16] pentru fier, calciu şi magneziu, se impune calcularea *p*H-ului de început şi sfîrşit de descompunere a MnY^{2-} sub acţiunea unui acid tare. Astfel, pe baza reacţiei de început de descompunere acidă:

$$MnY^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2Y^{2-} + Mn^{2+} \qquad (1)$$

şi a celei de sfîrşit de descompunere acidă:

$$MnY^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows H_4Y + Mn^{2+} \qquad (2)$$

care, în fond, sînt reacţii de substituţie cu reactant neparticipant la alte echilibre, de tipul:

$$mP_pQ_q + rR \rightleftarrows nP_tR_v + mqQ \qquad (3)$$

şi pentru care s-a demonstrat [17] că este valabilă formula:

$$R = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-n} \cdot \beta^{n+mq} \cdot K^m_{P_pQ_q}}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K^n_{P_tR_v}}} \qquad (4)$$

în care c_0 este concentraţia iniţială a substanţei, P_pQ_q, β — gradul său de descompunere sau de transformare în reacţia dată, iar prin K s-au notat constantele de stabilitate ale substanţelor arătate la indice. Efectuînd calculele necesare, se pot obţine datele din tabela 1.

Tabela 1

*p*H-UL DE ÎNCEPUT ŞI SFÎRŞIT DE DESCOMPUNERE A ETILENDIAMINOTETRAACETATULUI DE MANGAN (II) SUB ACŢIUNEA UNUI ACID TARE

c_0	β			
	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999
10^{-1}	2,92	2,42	1,63	1,88
10^{-2}	3,92	3,42	1,88	2,13
10^{-3}	4,42	3,92	2,13	2,38

Valorile trecute în tabela 1 arată că MnY^{2-} începe să se descompună sub acţiunea unui acid tare la $pH < 4,5$ şi este practic total descompus la $pH < 2,5$, în funcţie de condiţiile concrete de lucru. Ca atare, determinarea complexonometrică a Mn^{2+} trebuie efectuată la $pH > 4,5$, iar fierul se poate determina la $pH = 1$, deoarece Mn^{2+} nu reacţionează la această aciditate cu complexonul III.

Ţinînd seamă de domeniile de stabilitate ale FeY^-, CaY^{2-} şi MgY^{2-} (cu Y^{2-} s-a notat anionul acidului etilendiaminotetraacetic) [15, 16] şi de concluziile arătate, în prezenta notă se dă o metodă nouă, mai simplă şi mai rapidă, pentru analiza unui minereu de mangan (cu rodocrozit).

Modul de lucru

a) Pe cantităţi de 2—3 g minereu mojarat fin şi trecut prin sita cu 4 900 ochiuri pe cm^2 se determină umiditatea (prin menţinere în etuvă la 110°C timp de 30 min) şi pierderea la calcinare (calcinare timp de 15—20 min, pînă la greutate constantă).

b) Pentru analiza complexonometrică se dezagregă 1,0—1,5 g minereu, fin mojarat şi uscat în

etuvă la 110°C, prin topire cu carbonat de sodiu anhidru, într-un creuzet de platină. Topitura încă caldă se solubilizează cu acid clorhidric concentrat și se evaporă pe baie de apă pînă la consistență siropoasă. Se reia cu 5—10 ml acid clorhidric concentrat, se adaugă 15—20 ml soluție de clorură de amoniu 10% în glicerină anhidră, se încălzește (în capsulă) pînă la 160—170°C și, după răcire, se filtrează pe pîlnie Büchner la trompă cu apă, spălînd precipitatul cu apă caldă. În continuare, silicea se calcinează și se cîntărește, apoi se tratează cu HF + H_2SO_4 sau, mai bine, cu 5 g dintr-un amestec format din 12 părți NH_4F + 1 parte $(NH_4)_2SO_4$ + 0,5 părți NH_4NO_3 [18] și se evaporă pînă ce nu se mai degajă fum alb. După răcire se cîntărește, și din diferență se calculează silicea. Reziduul eventual rămas se topește cu pirosulfat de potasiu, se dizolvă în apă, iar soluția se adaugă la filtratul inițial, care se completează apoi cu apă distilată la 200 ml într-un balon cotat.

c) O cotă-parte de 50 ml din filtratul de la separarea silicei se tratează cu o soluție de NaOH 0,5 *M*, adăugată în picături pînă la precipitarea integrală a hidroxizilor de fier și de mangan (nu se va adăuga un exces de reactiv). După fiecare adaos de soluție de NaOH, soluția se agită pînă ce precipitatul format inițial se dizolvă. În modul acesta se obține în final un precipitat pur, care se filtrează ușor.

Precipitatul cu hidroxizii de fier și mangan se filtrează, se spală, apoi se dizolvă pe filtru cu HCl 1 : 1; soluția obținută, după ce i se adaugă 2—3 picături de HNO_3 concentrat pînă la începutul precipitării hidroxidului feric se neutralizează cu amoniac și se aduce la *p*H = 1 cu HCl 0,1 *n*. În continuare, se titrează fierul (III) direct cu o soluție de complexon III 0,02 *M* în prezență de 1 ml soluție de acid sulfosalicilic 5%, pînă la virajul net al culorii de la roșu-portocaliu la galben-verzui.

d) La aceeași probă se adaugă un exces cunoscut din aceeași soluție de complexon III 0,02 *M* (sau de complexon III 0,1 *M*, cînd soluția conține o cantitate mare de mangan), o soluție de acetat de amoniu 5%, pînă la *p*H = 5—6, apoi 2 ml soluție de acid sulfosalicilic 5% și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de $FeCl_3$ 0,02 *M* (obținută prin dizolvarea sării în acid clorhidric 0,1 *M*), pînă la virajul net al culorii de la galben-verzui la portocaliu. Se obține astfel manganul.

e) Filtratul de la separarea hidroxizilor de fier și mangan se aduce la *p*H = 13 cu încă 2—5 ml soluție de NaOH 10%, apoi se titrează direct calciul cu o soluție de complexon III 0,02 *M* în prezență de murexid, pînă la virajul culorii de la roșu la violet. În acest mod se obține numai calciul.

f) Soluția în care s-a titrat calciul se acidulează cu 5—6 ml HCl 5 *M*, cînd murexidul este distrus în timp de 1—2 min la rece. Soluția decolorată se aduce cu 6—7 ml soluție de amoniac concentrat la *p*H = 10, apoi se titrează magneziul cu soluție de complexon III 0,02 *M*, în prezență de eriocrom negru T (0,3 g dintr-un amestec solid de indicator și KNO_3, în proporție de 1 : 500), pînă la virajul culorii la albastru. În modul acesta se obține magneziul.

g) În tabela 2 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unui minereu de mangan

Tabela 2

Proba, %	Metoda gravimetrică				Metoda complexonometrică			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Fe_2O_3	7,48	7,32	7,52	7,46	7,73	7,92	7,89	7,40
MnO	64,73	64,89	64,64	64,74	65,21	64,65	65,32	64,11
CaO	3,50	3,42	3,51	3,49	3,65	3,35	3,85	3,45
MgO	4,09	4,12	4,15	4,08	3,95	4,05	4,25	4,15
SiO_2	13,25	15,05	15,28	15,09	15,25	15,05	15,28	15,09

Observație: Pierderea la calcinare a fost de 5,61%, iar umiditatea minereului de 0,52%. Rezultatele din tabelă sînt date pentru minereul uscat în etuvă la 110°C.

(cu rodocrozit), comparativ cu rezultatele obținute la următoarea metodă bazată pe determinări clasice: pe o cotă-parte de 50 ml din filtratul de la separarea silicei se precipită sulfurile de fier și de mangan cu $(NH_4)_2S$ la *p*H = 8,5 (cu soluție-tampon NH_4OH + + NH_4Cl). Sulfurile se filtrează, se spală, apoi se dizolvă într-un amestec de acid clorhidric și acid azotic. Soluția cu fierul (III) și manganul (II) se neutralizează cu amoniac și apoi se precipită hidroxidul de fier (III), care se filtrează, se spală și se calcinează la Fe_2O_3. În soluție rămîne Mn^{2+} care se precipită ca $MnNH_4PO_4$ și se calcinează la $Mn_2P_2O_7$.

Din soluția rămasă de la separarea sulfurilor, după fierbere cu acid clorhidric și îndepărtarea sulfului, se precipită calciul sub formă de $CaC_2O_4 . H_2O$, care se filtrează pe creuzet filtrant și se cîntărește ca atare. În continuare, se precipită magneziul ca $MgNH_4PO_4$, se filtrează, se spală și se calcinează la $Mg_2P_2O_4$.

Datele din tabela 2 arată că prin ambele procedee se obțin rezultate similare. Ca atare, metoda complexonometrică propusă poate fi acceptată ca o metodă rapidă de analiză pentru un minereu de mangan (durata unei analize complete nu durează mai mult de 2—3 ore). Ea mai are și avantajul că este simplă și nu necesită aparatură sau reactivi costisitori.

Bibliografie

1. * * * STAS 1314—50. Minereu de mangan, Oficiul de stat pentru standarde, Comisia de standardizare, București, 1950.
2. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration, II. Aufl. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1956.
3. Barnard, A. J. jr., Broad, W. C. și Flaschka, H. În: Chem. Anal., **45**, 1956, p. 86, 111; **46**, 1957, p. 18, 46, 76; Flaschka, H., Barnard, A. J. jr. și Broad, W. C. În: Chem. Anal., **46**, 1957, p. 106; **47**, 1958, p. 22, 52, 78, 109.
4. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din limba cehă), Editura tehnică, București, 1961.
5. Schwarzenbach, G. și Freitag, E. În: Helv. Chim. Acta, **34**, 1951, p. 1 503.
6. Schwarzenbach, G., Gut, R. și Anderegg, G. În: Helv. Chim. Acta, **37**, 1954, p. 937.
7. Wilkins, D. H. și Hibbs, L. E. jr. În: Anal. Chim. Acta **20**, 1959, p. 427.
8. Körös, K. și Barcza, L. În: Chem. Anal., **48**, 1959, p. 69; Z. Anal. Chem., **175**, 1960, p. 453.
9. Radko, V. A. și Jakinec, E. M. În: Zavodsk. Lab., **27**, 1961, p. 1 464; Z. Anal. Chem., **193**, 1963, p. 75.
10. Sajó, I. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28**, 1961, p. 253; Z. Anal. Chem., **188**, 1962, p. 52.
11. Scribner, W. G. În: Anal. Chem., **31**, 1959, p. 273.
12. Povondra, P. și Šulcek, Z. În: Collection Czech. Chem. Commun., **7**, 1959, p. 2 398; Z. Anal. Chem., **173**, 1960, p. 328.
13. Wakamatsu, S. În: Jap. Anal., **9**, 1960, p. 238; Z. Anal. Chem., **178**, 1960, p. 222.
14. Konkin, V. D. și Žichareva, V. I. În: Zavodsk. Lab., **27**, 1961, p. 143; Z. Anal. Chem., **186**, 1962, p. 451.
15. Liteanu, C. și Crișan, I. În: Studii și cercet. chim. Acad. Republicii Socialiste România, Fil. Cluj, **12**, 1961, p. 261.
16. Crișan, I. și Lakatos, A. În: Stud. Univ. Babeș — Bolyai, Chem., fasc. 2, 1966.
17. Liteanu, C. și Crișan, I. În: Stud. Univ. Babeș — Bolyai, Chem. fasc. 2, 1963, p. 113; C.A., **61**, 1964, p. 11 600 e.
18. Liteanu, C. și Bran, S. sub tipar.

T. László

METODĂ CONDUCTOMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA RAPIDĂ A CONCENTRAŢIEI SOLUŢIILOR DILUATE DE ELECTROLIŢI

În cadrul unui studiu cu privire la eficienţa unor sisteme de irigare şi aspersiune, s-a ivit necesitatea urmăririi procesului de evaporare a apei. În acest scop se cerea o metodă simplă şi expeditivă care să permită executarea în condiţii de laborator a unui număr mare de determinări într-un timp relativ scurt.

Pentru rezolvarea acestei probleme s-a propus să se urmărească cantitatea de apă evaporată prin determinarea variaţiei de concentraţie cauzată de evaporare la o soluţie apoasă de sare, de concentraţie relativ mică.

Pentru a urmări variaţia concentraţiei s-a elaborat o metodă apropiată de cea întrebuinţată la determinarea umidităţii pe cale conductometrică în cazul aparatelor cu citire directă.

Întrucît metoda iniţiată prezintă posibilităţi de utilizare într-o serie de determinări similare, întîlnite în practica de laborator, în cele ce urmează se vor descrie aparatura şi metoda folosită.

Partea experimentală

Concentraţia soluţiei de sare a fost determinată printr-o metodă conductometrică adaptată de noi condiţiilor speciale de experimentare, renunţînd la metoda clasică de compensare (cu puntea Wheatstone) [1], [2], deoarece, pe de o parte, nu a fost nevoie de valorile absolute ale conductibilităţii electrice, iar, pe de altă parte, era necesară o metodă cît mai rapidă şi de precizie mijlocie.

S-a determinat intensitatea curentului care trece prin soluţia de sare în condiţii constante şi bine stabilite, folosindu-se, pentru a evita polarizarea electrozilor, un curent pulsatoriu obţinut din curentul continuu cu ajutorul unui vibrator.

Concentraţia s-a stabilit prin intermediul unei curbe de etalonare întocmită cu ajutorul unor soluţii-etalon, în condiţii identice celor în care se efectuează determinările.

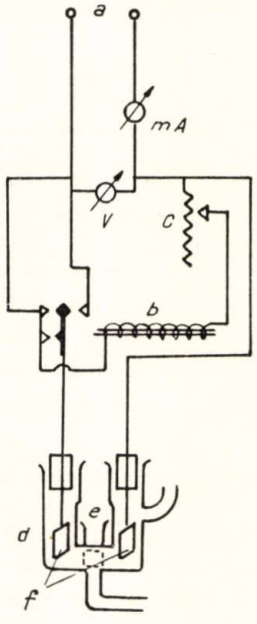


Fig. 1. Schema de montaj a instalaţiei:
a — bornele sursei de curent (redresor-stabilizator); *b* — vibrator (bobina şi contactele); *c* — rezistenţa variabilă (pentru reglarea consumului bobinei de vibrator); *d* — vasul de electrozi; *e* — loc pentru termometru; *f* — electrozi; *v* — voltmetru; *mA* — miliampermetru.

Aparatura

Instalaţia construită se compune din trei părţi mai importante: sursa de curent continuu stabilizat, vibratorul şi vasul cu electrozi.

Ca sursă de curent s-a folosit un redresor stabilizator Tesla BS 275, care poate furniza un curent continuu pînă la 100 mA, cu o tensiune reglabilă; ca instrument de măsurare s-a utilizat miliampermetrul aparatului. Tensiunea curentului furnizat de redresor a fost controlată suplimentar şi cu un voltmetru mai sensibil decît cel montat pe redresorul stabilizator. Vibratorul construit pentru instalaţie are un sistem electromagnetic, cu număr variabil de vibraţii. Bobina vibratorului a fost dimensionată în aşa fel încît — în condiţiile de experimentare — să nu treacă prin ea un curent mai mare de 10—12 mA. Pentru reglarea acestui curent bobina vibratorului a fost cuplată de o rezistenţă variabilă.

Vasul cu electrozi, în formă de U, s-a confecţionat din tub de sticlă cu diametrul de 12—14 mm şi a fost prevăzut cu două tuburi laterale pentru umplere şi golire, evitînd astfel scoaterea electrozilor la schimbarea probelor. Între cei doi electrozi s-a introdus, printr-un al treilea tub lateral, termometrul de control. Distanţa între electrozi este de 25 mm.

Electrozii din placă de platină sînt sudaţi într-un tub de sticlă şi fiecare este fixat în vas prin intermediul unui dop. Dimensiunea unui electrod este de 1,0 × 2,3 cm. Se pot folosi atît electrozi neacoperiţi, cît şi acoperiţi cu negru de platină.

Modul de lucru

Concentraţia electrolitului a fost aleasă în aşa fel încît valorile indicate de instrumentul de măsurat să fie bine diferenţiate, chiar la schimbări mici ale concentraţiei soluţiei, şi să corespundă clasei de

precizie a instrumentului. S-au ales concentrații mici, pentru a nu influența sensibil intensitatea de evaporare a apei.

Metoda s-a experimentat cu două serii de soluții: una obținută prin dizolvarea clorurii de sodiu tehnice în apă de robinet, iar cealaltă prin dizolvarea clorurii de potasiu p.a. în apă distilată. S-au făcut măsurători și cu apa folosită la pregătirea soluțiilor — atît la începutul cît și pe parcursul determinărilor — determinîndu-se separat și consumul de curent al vibratorului.

S-a lucrat cu următoarele serii de soluții:

NaCl de concentrație: 0,06; 0,3; 0,6; 1,0; 2,5; 5,0% și KCl de concentrație: 0,075; 0,4; 0,75; 1,0; 2,0; 3,0%.

Tensiunea curentului folosit a fost de 5, 10, 15, 20 V. Determinările au fost efectuate la temperatura de 20°C, evitînd oscilațiile de temperatură.

În cazul determinărilor de mare precizie, precum și în cazul seriilor cu un număr mare de determinări se recomandă folosirea unui ultratermostat.

Conductibilitatea soluțiilor variază direct proporțional cu schimbarea temperaturii. Cînd determinările se fac în jur de 20°C, unei schimbări de temperatură de 1°C îi corespunde o variație a conductibilității de aproximativ 2,2% [1]. Valoarea exactă a acestui coeficient se va determina separat pentru fiecare vas cu electrozi întrebuințat, întrucît depinde de caracteristicile tehnice ale acestuia. Intensitatea curentului care trece prin soluția de cercetat este funcția liniară a concentrației (fig. 2).

Curba de etalonare a fost verificată cu o soluție de control (NaCl 0,5% în apă de robinet) care s-a dovedit — conform datelor din această lucrare — ca fiind adecvată cerințelor experienței. Rezultatele sînt arătate în tabela 1.

Datele privitoare la sensibilitatea metodei în diferite condiții de experiență sînt redate în tabela 2.

Tabela 1

Tensiunea, V	Intensitatea de curent		Concentrația găsită, %
	citit din curba de etalonare, mA	măsurat, mA	
5	7,0	7,5	0,53
10	19,4	19,0	0,49
15	33,4	31,0	0,46

Tabela 2

SCHIMBAREA MINIMĂ DE CONCENTRAȚIE, ÎN %, SESIZABILĂ CU MILIAMPERMETRUL INSTALAȚIEI (PRECIZIA DE CITIRE: 1 mA)

Tensiunea, V	Soluția			
	NaCl		KCl	
	de concentrație			
	0—1%	1—5%	0—1%	1—3%
5	0,25	0,17	0,17	0,13
10	0,03	—	0,05	0,05
15	0,02	—	0,03	0,02
20	—	—	0,02	—

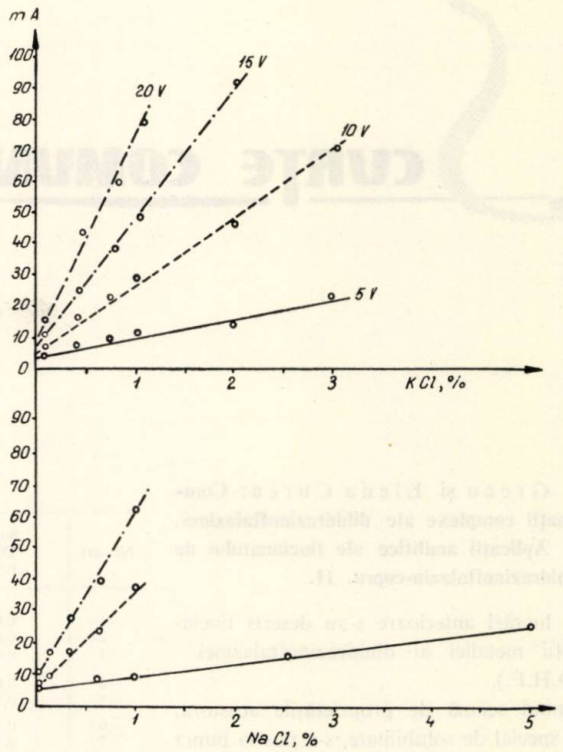


Fig. 2. Curbele de etalonare.

Din datele prezentate în tabela 1 reiese că eroarea în determinarea concentrației este mai mică cînd se lucrează la tensiunea de 10 V.

Din tabela 2 se observă că precizia metodei variază în funcție de tensiunea și de domeniul de concentrație în care se lucrează. Rezultatele sînt reproductibile în limitele determinate de precizia aparaturii folosite.

Concluzii

S-a constatat în decursul experimentării metodei că rezultate mai bune se obțin la concentrații de pînă la 1%. Sensibilitatea metodei experimentate este mai mare la tensiunea de 10 și 15 V; pe baza datelor din tabela 1 și din motive practice a fost preferată tensiunea de 10 V.

În acest caz precizia metodei este de 0,02—0,03%.

Efectul depolarizant al vibratorului folosit (200 vibrații/s) este satisfăcător în condițiile de lucru indicate. Se recomandă controlarea curbei de etalonare înaintea începerii unei noi serii de determinări.

Cu instalația și metoda descrise se pot executa 25—30 determinări pe oră. Urmează ca metoda să fie încercată și extinsă și la rezolvarea altor probleme asemănătoare, cum ar fi studiul apelor industriale, al soluțiilor nutritive pentru plante și altele. Instalația prezintă perspective de a putea fi adoptată și aplicată la înregistrări continue automate.

Bibliografie

1. Kessler, H. Az országos forrásnyilvántartás, Vizgazdálkodási Tudományos Kutatóintézet, Budapest, 1959, p. 46.
2. Kessler, H. Estimation of Subsurface Water Resources in Karstic Regiones, 1958, Gentbrugge.

Institutul agronomic «dr. Petru Groza»-Cluj
Catedra de chimie

SCURTE COMUNICARI

I. Grecu şi Elena Curea: **Combinaţii complexe ale dihidrazinoftalazinei. V. Aplicaţii analitice ale tiocianatului de dihidrazinoftalazin-cupru.** II.

În lucrări anterioare s-au descris tiocianaţii metalici ai dihidrazinoftalazinei (D.H.F.).

Ţinînd seamă de proprietăţile acestora, în special de solubilitate, s-a pus la punct o nouă metodă volumetrică de determinare a sulfatului 1,4-dihidrazinoftalazinei ca atare sau din comprimate (Nepresal), bazată pe formarea tiocianatului dihidrazinoftalazin-cupru (II).

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 100 ml se introduce proba luată în lucru (0,05—0,15 g), exact cîntărită, şi se dizolvă în circa 25 ml apă la cald. Se adaugă, apoi, cu biureta, un exces cunoscut de tiocianat de amoniu 0,1 *n* (50—75 ml) şi se introduce, sub agitare, un foarte mic exces de soluţie $CuSO_4$ 5% (2—3 ml). Se completează la semn cu apă distilată, se agită puternic şi se lasă în repaus 15 min. Precipitatul depus se separă prin filtrarea soluţiei direct într-o biuretă uscată (cu ajutorul unei pîlnii şi hîrtii de filtru perfect uscate). Cu soluţia astfel filtrată, care conţine excesul de tiocianat de amoniu 0,1 *n*, se titrează o cantitate cunoscută de azotat de argint 0,1 *n* (10—15 ml) căruia i se adaugă în prealabil 10—20 ml apă, 1—2 ml HNO_3 concentrat şi 2 ml alaun de fier (III) şi amoniu. Rezultatul se raportează la 100 ml (volumul total al balonului cotat). Scăzînd această valoare din cantitatea totală de tiocianat de amoniu, adăugată iniţial, se află cantitatea de tiocianat de amoniu intrată în complex.

Prin calcul se deduce cantitatea corespunzătoare de sulfat de dihidrazinoftalazină ţinînd seamă că raportul $DHFSO_4$: NH_4SCH este 1 : 2.

Tabela 1

Nr. crt.	Sulfat DHF cîntărit	Sulfat DHF găsit, g	Sulfat DHF găsit, %	Eroare faţă de X	Calcul statistic
1	0,0543	0,0541	99,63	+0,30	$\bar{X}$ = 99,33
2	0,0672	0,0664	98,81	—0,52	S = ±0,34
3	0,0855	0,0849	99,30	—0,03	$S_{\bar{X}}$ = ±0,098
4	0,0970	0,0962	99,18	—0,15	α = 0,95
5	0,1005	0,0985	99,35	+0,02	t_α = 2,20
6	0,1103	0,0109	99,00	—0,33	A = 99,33 ± 0,21%
7	0,1343	0,1328	98,88	—0,55	
8	0,1425	0,1421	99,72	+0,39	
9	0,1507	0,1502	99,67	+0,34	
10	0,1532	0,1521	99,2	—0,06	
11	0,1542	0,1538	99,7	+0,41	
12	0,1598	0,1589	99, 3	+0,10	

Tabela 2

Nr. crt.	Pulbere comprimat cîntărită, g	Sulfat DHF corespunzător, g	Sulfat DHF găsit, g	Sulfat DHF găsit, %	Eroare faţă de X	Calcul statistic
1	0,16480	0,04073	0,0400	98,21	—0,49	$\bar{X}$ = 98,70%
2	0,28248	0,06983	0,0687	98,38	—0,32	S = ± 0,44
3	0,33940	0,08390	0,0825	98,33	—0,37	$S_{\bar{X}}$ = ± 0,18
4	0,35320	0,08730	0,0865	99,08	+0,38	α = 0,95
5	0,51483	0,12730	0,1261	99,06	+0,36	t_α = 2,75
6	0,63218	0,15630	0,1550	99,17	+0,47	A = 98,70 ± 0,46%

Cîteva dintre rezultatele obţinute la determinarea sulfatului de DHF ca atare sînt trecute în tabela 1.

Metoda poate fi folosită şi la determinarea sulfatului de dihidrazinoftalazină din comprimate (Nepresol), cu un conţinut de 0,025 g substanţă activă pe comprimat. În acest caz se lucrează în aceleaşi condiţii, cîntărindu-se o cantitate de pulbere comprimat fin divizată, echivalentă la 0,05—0,15 g substanţă activă.

Cîteva dintre rezultatele obţinute la determinarea sulfatului 1,4-dihidrazinoftalazinei din comprimate sînt trecute în tabela 2.

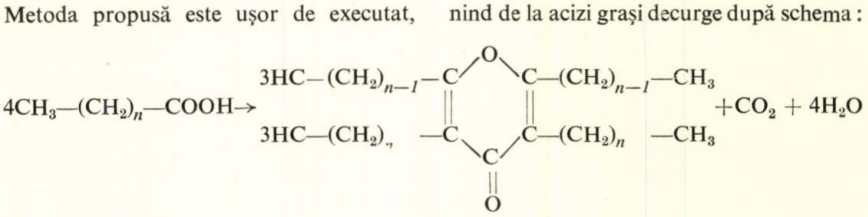
Metoda propusă este uşor de executat, suficient de exactă şi foloseşte reactivi şi aparatură accesibilă oricărui laborator.

Institutul de medicină şi farmacie
Facultatea de farmacie
Laboratorul de chimie anorganică

■

F. Neuhaus şi I. Temmer: **Acizi graşi ciclizaţi**

Acizii graşi ciclizaţi constituie o nouă clasă de peliculogene, descoperită de I. D. Mikusch [1], cu proprietatea de a se saponifica în măsură foarte redusă, de unde şi denumirea acordată de « Unsapol ». Fac parte din clasa compuşilor heterociclici, nucleul γ — pironic fiind unitatea structurală de bază. Obţinerea pornind de la acizi graşi decurge după schema:



Acid gras — γ-Pironă substituită

Din datele din literatura de specialitate [1, 2, 3, 4, 5] rezultă următoarea posibilitate de obținere: se fierb sub reflux și în vid 200 g acizi grași cu 10 g B_2O_3 (catalizator de condensare) timp de 8 ore. Temperatura se ridică treptat, în final ajungînd la 280—290°C. La sfîrșitul procesului, catalizatorul se îndepărtează prin spălare cu apă fierbinte. Indicele de saponificare scade la valoarea de 30—35 mg KOH/g, indicele de aciditate la 6—16 mg KOH/g, iar gradul de nesaturare (indice de iod) marchează o creștere față de valorile inițiale ale materiei prime.

Acizii grași ciclizați sînt solubili în eter, eter de petrol, benzină, benzen și omologi, insolubili în alcooli la rece.

Acizii grași din uleiurile vegetale, paralel cu reacția de ciclizare, se mai pot polimeriza termic (cele din uleiuri sicative mai pronunțat, cele din uleiuri semisicative sau nesicative mai puțin accentuat) ceea ce duce la creșterea viscozității. Reacția este secundară, nedorită, dar inevitabilă; ea poate fi evitată parțial prin alegerea unor acizi grași cu grad de nesaturare mai mic, care să ducă la un indice de saponificare cît mai redus, concomitent cu o mărire cît mai mică a viscozității.

Acizii grași ciclizați — lianți sicativi — sînt deosebit de interesanți la formularea unor acoperiri rezistente la acțiunea agenților chimici. Viteza de uscare este bună la acizii grași ciclizați proveniți din uleiuri sicative și semisicative (in, soia) : în 2,5 ore uscare superficială, în 4 ore uscare superficială completă; ea este mai lentă la acizii proveniți din uleiuri vegetale nesicative (ulei de arahide) —5, respectiv 24 de ore. Duritatea filmelor, determinată prin metoda creionului, este superioară celor pe bază de ulei de in fiert, ulei de in polimerizat sau pentaester de in, iar rezistența față de apă este de trei ori mai mare, față de martorii amintiți. Rezistența la îmbătrînire artificială este relativ mai slabă. În schimb, un film obținut dintr-o rășină fenolică + un sapol rezistă bine la acțiunea unei soluții de NaOH 3% timp de o jumătate de oră. Prin mărirea conținutului de rășină fenolică la 40% rezistența filmului crește la 4 ore, iar în soluție de NaOH de 5 și 10%, la oră. În H_2SO_4 30% rezistă 6 ore la fierbere și 18 ore la rece.

Lucrări experimentale

S-a studiat procesul de ciclizare a acizilor grași proveniți din uleiul de floarea-soarelui folosind drept catalizator anhidridă borică în proporție de 10% gr față de acizii luați în lucru.

Tabela 1

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE ACIZILOR GRAȘI CICLIZAȚI DE FLOAREA-SOARELUI

Nr. probă	Condiții de reacție: Încălzire 220—278°C 3 mm col. Hg, durata, min	Condiții de reacție: Încălzire 220—278°C 3 mm col. Hg, Δt °C/h	Condiții de reacție: menținere la 278°C 1—3 mm col. Hg, h	Caracterizare acizi grași: indice de aciditate, mg KOH/g	indice de saponificare, mg KOH/g	greutate specifică, g/cm³ 25°C	viscozitate, cP/25°C	indice de refracție nD 25	culoare	aspect
1	311	12,5	50	16,1	39,4	0,904	928	1,4953	brun-închis	lichid limpede
2	313	13	100	8,6	32,2	0,904	1 581	1,5000	brun-închis	lichid limpede
3	300	12	110	8,6	32	0,906	4 399	1,5200	brun-închis	lichid limpede
4	320	11,3	140	5,0	32	0,908	34 797	1,5400	brun-negru	gelifiat

Acizii grași s-au obținut prin saponificarea uleiului de flaorea-soarelui, descompunerea acidă a săpunului, uscarea și distilarea în vid la 216—218°C/1 mm col. Hg, în curent de azot.

Caracteristici fizico-chimice

Greutate specifică, g/cm³, 25°C	0,8954
Indice refracție, n_D^{25}	1,4633
Congelare, °C	12—14
Viscozitate, cP/25°C	21,5
Culoare, mg iod/100 ml	4
Indice aciditate, mg KOH/g	220
Indice saponificare, mg KOH/g	220,5

Anhidrida borică — B_2O_3 — s-a obținut prin deshidratarea acidului boric p.a. Aparatura de laborator a constat dintr-un balon de 500 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu termometru și dispozitiv pentru prinderea apei de reacție, de care s-a fixat un refrigerent descendent răcit cu aer și terminat cu un vas-tampon, de unde s-a aplicat priza de vid.

Modul de lucru

150 g acizi grași și 15 g anhidridă borică mojarată se încălzesc la 220°C sub vid de 3 mm col. Hg. Se oprește fierberea pentru dezaglomerarea catalizatorului. Se continuă sub vid cu un gradient de temperatură de 11—13°C/h, pînă la 278—280°C, unde se menține 0,85—2,3 h. La sfîrșitul reacției se îndepărtează catalizatorul prin spălare cu apă fierbinte.

Probele elaborate au diferit în privința duratei de menținere la temperatura de regim, 278°C. Caracterizarea acizilor grași ciclizați obținuți este indicată în tabela 1. Însușirile sicative au fost determinate comparativ cu un film pe bază de ulei de in fiert, probele fiind sicativate cu 0,3% Pb și 0,02% Mn. Uscarea la praf și în adîncime este mult îmbunătățită față de martor. Peliculele mai groase, însă, prezintă tendință de încrețire. Rezistența la apă și soluție NaOH 2% (efectuată pe plăci metalice, uscate 14 zile) este mult superioară, iar proprietățile fizico-mecanice (elasticitate, flexibilitate, aderență) prezintă valori comparabile cu probele-martor.

1. Mikusch, J. D. și Mebes, K. H. În: Farbe und Lack, nr. 1, 1958, p. 17—26.
2. Mikusch, J. D. În: Farbe und Lack nr. 1, 1960, p. 10—13.
3. Blom, A. V. Grundlagen der Anstrichwissenschaft, Basel-Stuttgart, p. 244.
4. Mikusch, J. D. An Unilever Ltd. British Provisional Specification, Appl. nr. 34 615, 1954.
5. Mikusch, J. D., Banberg, Mills, M. R. și Mebes, K. H. În: Patent belgian nr. 543257, 1954.

Fabrica de lacuri și vopsele « Azur » — Timișoara

■

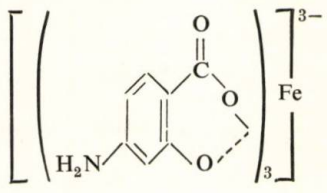
G. Balica, M. Marginã și L. Lipcovski: **Contribuții noi la dozarea rapidă și precisă a complexonului III (Trilon B)**

Trilonul B este mult aplicat în chimia analitică, pentru dozarea de cationi și anioni etc. Dintre utilizările cele mai recente și mai valoroase ale Trilonului B, trebuie menționată aceea de activator în rețeta de polimerizare butadienă-metilstiren, la temperaturi scăzute [1].

Pentru determinarea Trilonului B au fost propuse metode chimice și fizico-chimice. Metoda de dozare cea mai veche constă în titrarea Trilonului B cu o soluție de clorură de calciu în prezență de oxalat de amoniu ca indicator (turbidimetric), sau prin titrarea lui cu o soluție de sare de magneziu în prezență de eriocrom negru T.

Principiul metodei elaborate de autori constă în titrarea Trilonului B cu o soluție de alaun feriamoniacal în prezență de acid *p*-aminosalicilic, drept indicator, la $pH = 4$, cînd excesul de soluție de alaun feriamoniacal formează un com-

plex intern colorat în roşu-portocaliu, care are structura următoare [4]:



Reactivi necesari

1. Alaun feriamoniacal, soluţie 0,01 *M* (4,8221 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ p.a. se dizolvă în apă, se adaugă 2 ml H_2SO_4 conc. p.a. şi se completează la 1 l cu apă distilată).

2. Soluţie-tampon acid acetic 0,2 *M* + acetat de sodiu 0,2 *M*.

3. Acid *p*-aminosalicilic.

Modul de lucru

O cantitate de 0,10—0,15 g Trilon B cîntărită cu o precizie de ± 0,2 mg se dizolvă în 50 ml apă distilată, se adaugă 2 ml soluţie-tampon (cu *p*H = 4) şi 0,050 g acid *p*-aminosalicilic. Se titrează apoi cu o soluţie de alaun feriamoniacal 0,01 *M* pînă la culoarea roşie-portocalie. La 1 ml soluţie alaun feriamoniacal 0,01 *M* corespund 0,0037225 g Trilon B. Conţinutul de Trilon B se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\text{Trilon } B\ \% = \frac{n \times f \times 0{,}0037225 \times 100}{g}$$

unde:

- *n* — reprezintă numărul de ml de soluţie alaun feriamoniacal 0,01 *M* consumat la titrare;
- *f* — factorul soluţiei de alaun feriamoniacal;
- *g* — cantitatea de Trilon B luată în lucru, g.

În tabela 1 se prezintă cîteva dintre rezultatele determinărilor efectuate.

Tabela 1

Nr. crt.	Complexon III luat în lucru, g	Alaun feriamoniacal 0,01 *M* (*f* = 1,000), ml	Complexon găsit, %
1	0,1077	28,8	99,5
2	0,1049	28	99,3
3	0,1045	28	99,3
4	0,1020	27,5	99,3
5	0,1381	37	99,7
6	0,1502	40,3	99,8
7	0,1664	44,5	99,5
8	0,1184	31,7	99,6
9	0,1487	40	99,4
10	0,1514	40,5	99,5

Concluzii

Metoda prezentată este o metodă rapidă şi precisă pentru dozarea Trilonului B. Valoarea erorii relative (medii) este de ± 0,053%.

Laboratoarele de control analitic din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

1. Litvin, O. B. Bazele tehnologiei sinteze cauciucului (trad. din l. rusă), Editura tehnică, Bucureşti, 1962, p. 311—318.
2. Bersworth. Chem. Co. Technical Bulletin nr. 2 Framingham U.S.A., 1951.
3. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din limba cehă), Editura tehnică, Bucureşti, 1961, p. 231—233.
4. Kerckow, F. W. În: Z. Ann. Chem. 133, 1951, p. 281.
5. Baylor, J. C. The Chemistry of the Coordination Compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York, Chapman and Hall Ltd., London, 1956, p. 575.
6. Blok, N. I. Analiza chimică calitativă (trad. din l. rusă), Editura tehnică, Bucureşti, 1955, p. 213—224.

■

D. Marcus: **Cercetări cu privire la noi căi de extracţie a platinei din catalizatori uzaţi**

Dintre catalizatorii de reformare, cea mai largă răspîndire o au cei de platină pe suport de alumină, avînd un conţinut de 0,2—0,6% Pt [1]. Recuperarea metalului preţios din aceşti catalizatori uzaţi formează obiectul a numeroase brevete. În comparaţie cu metodele «alcaline», în care se dizolvă alumina, metodele «acide» par a fi mai răspîndite, agentul de atac al platinei fiind clorul în fază gazoasă sau clorul născînd din apa regală. Pentru a evita problemele foarte dificile de coroziune care se pun la aceste procedee s-au căutat noi căi de extracţie.

Faptul că platina manifestă o bună capacitate de adsorbţie pentru acidul clorhidric şi că prin atacul buretelui de platină cu clor uscat sau cu acid clorhidric şi clor se obţin cloruri de platină [2] ar putea constitui o bază de plecare pentru extracţia acesteia din catalizatorii uzaţi. Prin tratarea clorurii de platină cu acid corhidric rezultă acid cloroplatinic, ca şi în cazul atacului cu apă regală [3], avantajul find că se evită precalcinarea materialului la temperaturi de peste 1 100°C, pentru insolubilizarea aluminei; de asemenea, problemele de coroziune sînt incomparabil mai simple şi aparatura uşor de realizat, atunci cînd se renunţă la apa regală.

Procedeul de lucru adoptat a fost următorul: catalizatorul se tratează la cald cu acid clorhidric sau cu un amestec de acid clorhidric şi clor, şi, după răcire, se face o extracţie cu acid clorhidric diluat. La filtrare se separă turta de alumină, acidul cloroplatinic obţinut purificîndu-se [4] prin precipitare sub formă de sare de amoniu. În acest caz, ar fi necesară o tratare acidă în vase ceramice la temperaturi moderate, iar solubilizarea şi filtrarea s-ar putea face în aparatură căptuşită cu PVC.

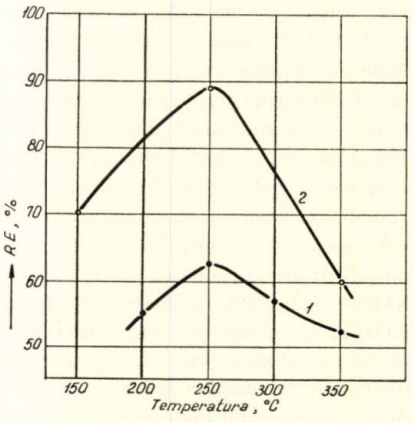


Fig. 1. Variaţia *RE* în funcţie de temperatura de tratare: *1* — tratare cu HCl — 3 ore; *2* — tratare cu HCl + HNO_3 — 5 ore.

S-au efectuat tratări cu acid clorhidric de diverse concentraţii, la temperatura de 250°C, timp de 3 ore. După solubilizare, randamentele de extracţie (*RE*) au fost mai mari în cazul acidului de concentraţie 6% decît în cazul acidului de 12%; tratările cu acid mai diluat (4%) au dus la rezultate mai slabe. Pe baza acestor rezultate s-au făcut tratări timp de 3 ore la diverse temperaturi cuprinse între 150 şi 350°C (fig. 1, curba *1*). Rezultatele obţinute, deşi indicau valori ale *RE* scăzute, marcau un maxim net la 250°C. În lucrările ulterioare s-a lucrat cu acid clorhidric de concentraţie 6%, temperatura de tratare 250°C, la durate diferite, între 2 şi 10 ore (fig. 2, curba *1*). Din alura curbei se poate observa creşterea *RE* cu durata tratării pînă la 5 ore, după care valorile *RE* scad lent. Rezultatele maxime obţinute sînt însă insuficiente, extracţia platinei fiind de numai 77,5%.

Încercările de a trata suplimentar cu acid clorhidric la mijlocul intervalului de tra-

Tabela 1

VARIAŢIA *RE* ÎN FUNCŢIE DE RAPORTUL HCl: HNO_3 ŞI DILUŢIA ACIZILOR

Proba	HCl: HNO_3	Diluţia acizilor	*RE*, %
L—4	1	1:2	82,7
L—6	2	1:2	82,1
L—8	2,5	1:2	80,6
L—7	3	1:2	79,9
D—1	1,5	1:1	80,3
L—5	1,5	1:2	83,5
B—2	1,5	1:5	85,0
B—1	1,5	1:10	88,9
B—4	1,5	1:20	82,8

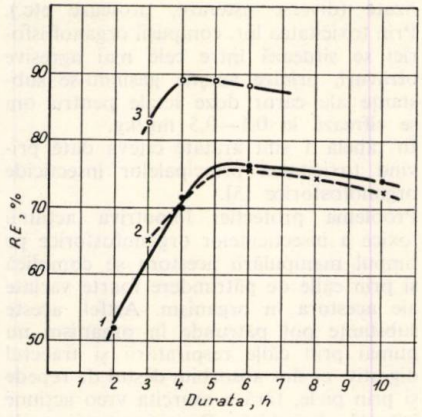


Fig. 2. Variaţia *RE* în funcţie de durata de tratare: *1* — tratare cu HCl; *2* — tratare cu HCl suplimentar; *3* — tratare cu HCl + HNO_3.

tare (fig. 2, curba *2*) nu au dus la valori îmbunătăţite ale *RE*.

Pentru realizarea unor valori *RE* ridicate s-a lucrat cu un amestec HCl + HNO_3. Prezenţa simultană a oxizilor de azot şi a clorului favorizează atacul platinei din catalizatorii uzaţi [5]. S-au luat ca parametri ficşi: durata de tratare 5 ore şi temperatura de 250°C, condiţii în care s-au obţinut anterior rezultatele cele mai bune. Lucrînd cu ambii acizi diluaţi 1 : 5 (concentraţia HCl fiind similară cu aceea din lucrările anterioare) s-au obţinut *RE* 85%. Acest rezultat a impus studiul concentraţiei optime a acizilor şi al raportului optim HCl : HNO_3 la durata şi temperatura de tratare amintite. Din datele înscrise în tabela 1 rezultă valorile corespunzătoare — raport HCl : HNO_3 de 1,5 :1, iar diluţia acizilor 1:10.

O dată stabilite aceste condiţii, s-a urmărit variaţia *RE* în funcţie de temperatura de tratare (fig. 1, curba *2*) şi în funcţie de durata tratării (fig. 2, curba *3*). S-a constatat că rezultatele sînt mult îmbunătăţite în cazul tratării cu amestec de acizi, la temperatura de 250°C, după 4 ore de tratare remarcîndu-se un atac avansat al platinei.

Pentru faza de solubilizare a platinei din materialul tratat în modul arătat s-a urmărit influenţa raportului S : L între limitele 1 : 15—1 : 40, a concentraţiei HCl între 5 şi 12%, a duratei de extracţie între 1/2 şi 1 oră, precum şi a temperaturii soluţiei clorhidrice între 50 şi 105°C (fierbere). Se remarcă o foarte uşoară creştere a *RE* la mărirea diluţiei acidului, ca şi a raportului S : L. Influenţa duratei şi a temperaturii soluţiei este minimă, ceea ce permite operarea la temperaturi convenabile, problemele de coroziune fiind mai uşor de rezolvat în acest caz.

Conţinutul de impurităţi principale, Al şi Fe, în soluţia de acid cloroplatinic este de acelaşi ordin de mărime ca şi în cazul insolubilizării aluminei şi tratării cu apă regală.

Din lucrările efectuate rezultă că, prin tratarea cu acizi diluaţi la temperaturi moderate, se poate extrage platina din catalizatorii uzaţi şi materiale similare. Acest fapt, necitat în literatura de specialitate, duce la concluzia existenţei unei reactivităţi mărite a platinei la circa 250°C, în mediu de acid clorhidric şi clor. Solubilizîndu-se numai 90% din platina existentă reiese că atacul nu a fost total în condiţiile experimentate. Folosind adaosuri corespunzătoare, care să asigure un atac complet al platinei, s-ar putea realiza un procedeu foarte avantajos pentru aplicare industrială.

1. Raşeev, S. şi Ionescu, C. Reformarea catalitică, Editura tehnică, Bucureşti, 1962, p. 92.
2. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, Ed. Masson & Co., Paris, XIX, 1958, p. 709 şi 744.
3. Plaxin, I. N. Metalurgia metalelor nobile, Editura Metalurghizdat, Moscova, 1958, p. 326, ş.u.
4. Plaxin, I. N. Metalurgia metalelor nobile, Editura Metalurghizdat, Moscova, 1958, p. 349 ş.u.
5. * * * Brevet S. U. A. nr. 3021209.

PROTECŢIA MUNCII

PROTECŢIA MUNCII LA FABRICAREA ŞI FOLOSIREA INSECTICIDELOR ORGANOFOSFORICE

A. Deneş şi St. M. Dogaru

În lupta pentru sporirea recoltelor agricole, un rol deosebit de însemnat îl au în prezent mijloacele chimice pentru protecţia plantelor.

Pentru a ilustra aceasta, este suficient să se arate că pierderile de produse care se datoresc diferiţilor dăunători, în special insectelor şi rozătoarelor, pot atinge valori de 70—90% din producţiile totale. Se apreciază că, în prezent, un sfert pînă la o treime din producţia agricolă mondială se pierde datorită acţiunii dăunătorilor [1]. Pe lîngă pagubele imense pe care le produc în agricultură şi silvicultură, unele specii de insecte constituie şi un real pericol pentru sănătatea publică, transmiţînd diverse boli, ca antraxul, dizenteria, malaria, poliomelita etc.

Astfel, luînd în considerare sub toate aspectele pierderile produse de insecte dăunătoare, acestea pot fi evaluate pe plan mondial la circa 20 miliarde dolari anual [2].

În arsenalul mijloacelor moderne de combatere a acestor dăunători, pe primul plan se situează insecticidele din clasa compuşilor organofosforici, atît cele sistemice cît şi cele de contact, care, datorită eficacităţii lor ridicate, s-au dezvoltat deosebit de rapid în ultimii 20 de ani. Parationul, metilparationul, ekatinul, malationul, sistoxul, dipterexul sînt doar cîteva dintre insecticidele organofosforice din ce în ce mai intens folosite în ultimul timp, datorită eficacităţii şi spectrului lor larg de acţiune.

Şi în agricultura ţării noastre au început să se folosească pe scară din ce în ce mai largă insecticidele organofosforice. Astfel, a început fabricarea în ţară a malationului (sub denumirea de Carbetox), urmînd ca în viitorii ani să fie puse la dispoziţia agriculturii şi o serie de alte insecticide organofosforice.

Totodată, fabricarea şi folosirea insecticidelor organofosforice ridică probleme deosebite în ceea ce priveşte protecţia muncii, datorită toxicităţii relativ mari a acestor compuşi faţă de om (şi mamifere în general).

În acest sens cîteva exemple, mai ales din prima perioadă a folosirii acestor insecticide, cînd măsurile de protecţie nu au fost suficient de riguroase, pot fi

edificatoare. Astfel, în cursul anului 1953, în California s-au produs în total un număr de 14 188 accidente, din care 1 371 foarte grave.
Este demn de remarcat faptul că în California, pe lîngă folosirea unei cantităţi foarte mari de insecticide organofosforice temperaturile ridicate în cursul verii fac ca portul echipamentului de protecţie să fie mult îngreunat [3].
În perioada 1953—1959, în Japonia s-au produs aproximativ 6 000 de intoxicaţii numai cu paration.
În cea mai mare parte aceste intoxicaţii accidentale s-au produs prin absorbţie cutanată la muncitorii din întreprinderile chimice, precum şi la cei din agricultură care manipulau aceste substanţe fără respectarea măsurilor de protecţie.

Acţiunea fiziologică şi toxicitatea compuşilor organofosforici

Toate substanţele organofosforice, indiferent de structura lor, prezintă acelaşi mecanism de acţiune asupra organismului. Ele acţionează ca inhibitori ai unei enzime, colinesteraza, care asigură în organism scindarea hidrolitică a unui mediator chimic — acetilcolina. Acetilcolina are un rol important în transmisia neuromusculară, adică în transmiterea influxului nervos de la cortex la organele efectoare (celule, glande, muşchi), proces fiziologic în care agentul umoral mediator este acetilcolina.
La trecerea influxului nervos prin fibrele neuronice, acetilcolina existentă în ţesuturi se activează, efectuînd contracţia musculară comandată de ordonator. Imediat după transmiterea impulsului nervos, acetilcolina suferă o scindare hidrolitică (reacţia 1) în colină şi acid acetic, substanţe inerte din punct de vedere fiziologic, urmînd ca o altă moleculă de acetilcolină existentă la nivelul ţesutului nervos să medieze un alt impuls:

$$CH_3COOCH_2—CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3 \underset{H_2O}{\overset{HEnz}{\rightleftarrows}} CH_3COOH + HOCH_2—CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3 \quad (1)$$

Această reacţie se produce numai în prezenţa colinesterazei, care are rolul de biocatalizator al hidrolizei.
Colina este apoi din nou esterificată biologic la acetilcolină, fiind gata să transmită un nou impuls.
Menţinerea echilibrului normal al acestor funcţii biochimice revine deci colinesterazei, care este răspîndită în întregul organism atît la nivelul ţesutului nervos şi muscular (localizată la suprafaţa neuronilor), cît şi în sînge (în eritrocite şi plasmă).
În prezenţa unor compuşi organofosforici, esterazele (în cazul de faţă colinesteraza) se vor comporta faţă de aceştia ca şi faţă de substraturile normale. Astfel, un ester fosforic atacat de colinesterază va fi şi el scindat, însă, spre deosebire de substratul normal, în acest caz restul fosforic rămîne ferm legat de centrul esterazic al enzimei, formîndu-se un compus stabil:

$$R_1R_2P(O)X + HEnz \longrightarrow \rightarrow R_1R_2P(O)—Enz + HX \quad (2)$$

În această situaţie reacţiile (1) şi (2) reprezintă două sisteme competitive, din care sistemul (2), avînd o viteză mai mare şi fiind ireversibil, va fi determinant.
Astfel, enzima fosforilată rămînînd blocată, ea nu mai poate cataliza hidroliza acetilcolinei, care se acumulează provocînd tulburări deosebit de grave organismului. În cazul unor intoxicaţii grave poate interveni chiar moartea celui intoxicat.
Deşi unul dintre obiectivele principale ale cercetărilor în domeniul insecticidelor organofosforice constituie realizarea unei toxicităţi selective (activitate ridicată faţă de insecte şi toxicitate redusă faţă de animalele cu sînge cald), acest deziderat nu poate fi atins decît în anumite limite, deoarece acţiunea compuşilor organofosforici asupra insectelor se bazează pe un mecanism similar cu cel arătat.
Mediatorul sinaptic la insecte nu se cunoaşte precis, dar se pare că este un ester necolinic, scindat hidrolitic de o enzimă de tip alilesterază. De altfel şi în cazul mamiferelor acţiunea compuşilor organofosforici nu se limitează numai la inactivarea colinesterazei, ci se produc tulburări şi în multe alte sisteme biocatalizate (diverse esteraze, proteaze etc.). Prin toxicitatea lor, compuşii organofosforici se situează între cele mai agresive otrăvuri, printre aceştia găsindu-se substanţe ale căror doze letale pentru om se cifrează la 0,1—0,5 mg/kg.
În tabela 1 sînt arătate cîteva date privind toxicitatea principalelor insecticide organofosforice [5].
Problema protecţiei împotriva acţiunii toxice a insecticidelor organofosforice pe timpul manipulării acestora se complică şi prin căile de pătrundere foarte variate ale acestora în organism. Astfel, aceste substanţe pot pătrunde în organism nu numai prin căile respiratorii şi traectul digestiv, ci sînt absorbite destul de repede şi prin piele, fără a exercita vreo acţiune iritantă deosebită. De asemenea, unele adaosuri folosite la condiţionarea preparatelor de pulverizare (dizolvanţi, emulgatori, stabilizatori etc.) pot contribui şi ele la creşterea vitezei de difuzare prin piele a toxicului, comportîndu-se ca agenţi de vehiculare.
Avînd în vedere că primele simptome ale intoxicaţiei cu compuşi organofosforici,

Tabela 1

TOXICITATEA FAŢĂ DE OM A PRINCIPALELOR INSECTICIDE ORGANOFOSFORICE

Denumiri uzuale	Toxicitatea			
	DL_{100}*, mg/kg	conc. maximă admisă în aer, mg/m³	DL_{100} pe piele, mg/kg	conc. maximă admisă în alimente, p.p.m.
Clortion	850	—	—	—
Coral (Rezitox, Muscatox, Azuntol)	105	—	—	—
Delnav (Hercules AC-528; Sicaden, Rufos, Diptox)	70	—	—	—
Diazinon, (G-24480 Bazidin, Eksodin)	370	—	—	0,75
Dimex	355	—	—	—
Dipterex (Neguvon, Tugon, Dilox, Triclorfon)	355	—	—	—
(EPN-300) EPN	4	15**	5,1	0,5—3,0
Guthion (Guzation)	3	—	—	2,0
Malation (Carbofos), Malaton, 4049)	857	15**		0,0 alimente zilnice; 2,0—8,0 alte alimente
Metilparation (Metacid, Nitrox-80, Folidon-M)	2	15**		1,00
Paration (E-605, Parafos, Tiofos, SNP, Folidol, Niran, NIUIF-100, DNTP)	0,2—0,4	0,1	6,8	1,0
Pestox (OMPA, Sradan Sistam)	4	—	—	0,75
Fosdrin (Merinfos, Shell OS-2046, PD-5)	2	—	—	—
Sistox (Demeton O, Demeton S, Mercaptofos, E-1059)	0,3	0,2	3,4	0,3—12,5
TEPP, (Bladan, Nifos T, Vapoton, Tetron)	715	0,05**	0,85	0,0
Trition (Stanffer R-1303)	8	—	—	0,8

* În cazul pătrunderii toxicului în organism prin căile digestive.
** Aceste valori se referă la acţiunea insecticidelor organofosforice sub formă de vapori sau aerosoli asupra pielii (căile respiratorii fiind protejate).

la majoritatea insecticidelor din această clasă, apar numai la o inhibare într-o proporţie foarte avansată a colinesterazei (aproximativ 75—80%), iar refacerea naturală a enzimei are loc în timp îndelungat (30—45 de zile), expunerile repetate la acţiunea acestor toxice, chiar în doze foarte mici, pot duce într-un anumit interval de timp la declanşarea bruscă a unei intoxicaţii acute, foarte grave.

Simptomele intoxicaţiei cu substanţe organofosforice

Simptomele intoxicaţiei atît acute cît şi cronice reprezintă, în ultimă instanţă, efectele produse de acumularea acetilcolinei la diferite niveluri (eritrocite, plasmă, ţesut nervos şi alte ţesuturi). Aceste efecte sînt multiple ca formă de manifestare, ele putînd fi grupate în următoarele categorii caracteristice:

— efectele muscarinice apar ca urmare a acţiunii acetilcolinei asupra nervilor postganglionari, fiind caracterizate de următoarele simptome (în ordinea apariţiei lor şi în funcţie de gravitatea intoxicaţiei): anorexie, greaţă, crampe abdominale, transpiraţie abundentă, hipersalivaţie şi în cazul unora dintre insecticide — contractarea pupilei (mioză). În cazuri mai grave — apar fenomene de: diaree, bronhospasme, secreţie bronşică abundentă, care agravează starea de insuficienţă pulmonară, ajungînd pînă la edem pulmonar;

— efectele nicotinice apar ca rezultat al acţiunii acetilcolinei asupra nervilor preganglionari şi motori, manifestîndu-se prin crisparea limbii şi a pleoapelor, fasciculaţii la muşchii feţei şi gîtului, care în cazuri grave se transformă în paralizie;

— efectele asupra sistemului nervos central apar de obicei înaintea celor manifestate la nivelul muşchilor voluntari şi se caracterizează prin ameţeală, stări de nelinişte, cefalee intense, tremurături, stări de somnolenţă, confuzii, incapacitatea de a se concentra şi, în sfîrşit, instalarea stării de comă.

Tabloul simptomatologic deşi destul de complicat, variază calitativ foarte puţin cu natura chimică a compuşilor, intensitatea şi durata simptomelor fiind determinate în primul rînd de dozele absorbite (în funcţie de toxicitatea compusului respectiv). Astfel, în cazul intoxicaţiilor cu DFP, TEPP, Paration, Schradan şi Sistox, au fost observate în esenţă aceleaşi simptome [4, 6].

În cazurile de intoxicaţii foarte grave, moartea survine de cele mai multe ori prin asfixie, datorită paraliziei centrului respirator.

Diagnoza intoxicaţiilor cu substanţe organofosforice

Din punct de vedere practic, diagnoza intoxicaţiilor este de două feluri:

— diagnoza cazurilor incipiente, fără manifestarea simptomelor subiective;

— diagnoza intoxicaţiilor subacute sau acute, cînd pot apărea unele dintre simptome.

Avînd în vedere că desfăşurarea fazelor în cazul intoxicaţiilor grave este foarte rapidă, uneori cu deznodămînt fatal, diagnosticarea rapidă, aplicarea primului ajutor şi a unui tratament corespunzător în timpul cel mai scurt sînt hotărîtoare. În anumite situaţii aceste măsuri trebuie luate chiar în absenţa unui personal medical calificat. De aceea este absolut necesar ca toţi cei ce lucrează cu insecticide organofosforice, atît în sectorul industrial cît şi în cel agricol să posede cunoştinţele elementare privind diagnoza, primul ajutor şi tratamentul acestor intoxicaţii.

Diagnoza cazurilor incipiente se realizează prin controale periodice, efectuînd determinarea activităţii colinesterazice din sînge la toate persoanele care prin profesia lor sînt expuse intoxicaţiei. Nu se pot accentua în suficientă măsură importanţa acestei măsuri şi rolul ei de prevenire.

După cum s-a menţionat, primele semne ale intoxicaţiei apar numai cînd activitatea colinesterazică scade pînă la 20—25% faţă de cea normală, iar în aceste situaţii intoxicaţia este de obicei deja gravă.

În general reducerea activităţii colinesterazice la om pînă la 65—70% nu prezintă un pericol deosebit. Se impune însă scoaterea din mediul toxic a celui ce prezintă o astfel de intoxicare timp de 1—2 luni (pînă la refacerea activităţii colinesterazice normale), perioadă în care persoanele respective pot presta muncă în condiţii normale în orice alt sector lipsit de toxicitate.

Diagnoza intoxicaţiilor acute sau subacute se face prin observarea simptomelor obiective, iar diagnosticul de intoxicaţie organofosforică poate fi confirmat prin administrarea unei doze de aproximativ 2 mg atropină persoanei suspecte. În cazul unui individ sănătos, această doză va produce o atropinizare vizibilă (dilatarea pupilei, accelerarea bătăilor inimii, senzaţie de gură uscată etc.), în cazul unei intoxicaţii însă cu substanţe organofosforice se va produce numai dispariţia simptomelor intoxicaţiei, fără a se observa semnele caracteristice de atropinizare.

Sub acest aspect este necesar să se întreprindă o atentă observare asupra celor care manifestă semne subiective de intoxicaţie, ca ameţeli, greţuri, viziuni albastre, diaree şi crampe intestinale.

Prim-ajutor şi tratament

De obicei măsurile de prim-ajutor se referă la persoanele intoxicate într-un stadiu avansat, cînd apar şi semnele obiective ale intoxicaţiei.

Victima trebuie scoasă imediat din mediul toxic; aşezată în poziţia culcată, iar în cazul cînd se observă o hipersalivaţie sau bronhosecreţie abundentă i se va alege o poziţie care să facă posibilă drenarea normală a secreţiilor. Se scoate îmbrăcămintea şi dacă este posibil se spală tot corpul victimei cu apă caldă şi săpun. În cazul cînd apar fenomene de comă, se aplică respiraţie artificială sau oxigen la presiune pozitivă redusă. Respiraţia artificială este una dintre măsurile cele mai importante, care în perioada critică asigură menţinerea vieţii şi în ultimă instanţă chiar salvarea victimei, făcînd posibilă administrarea în această perioadă a unor medicamente specifice. Respiraţia artificială se va menţine neîntreruptă pînă la completă restabilire a respiraţiei victimei (uneori timp de cîteva ore chiar). Imediat se administrează victimei atropină în doze masive 0,03—0,06 mg/kg (intravenos sau intramuscular), la nevoie repetînd după un interval de cîteva minute, pînă la dispariţia completă (sau aproape completă) a simptomelor şi repetînd din nou cînd aceste simptome reapar. În total unui adult i se pot administra doze de pînă la 50 mg atropină [7].

Pentru reducerea stării de agitaţie, se pot administra bolnavului derivaţi barbiturici în doze obişnuite. Nu se administrează morfină sau alţi derivaţi de opiu întrucît aceştia inhibă respiraţia.

În asociere cu atropina se administrează antidoţi specifici, reactivatori ai colinesterazei, ca derivaţi ai piridin-2 (sau 4)-aldoximei (P2AM, P4AM), clorura de fenaciloximgamapicoliniu (CFOG), diizonitrozoacetonă (DINA), diacetilmonoxima (DAM) etc. [8].

Prognoza intoxicaţiilor cu substanţe organofosforice este cu atît mai favorabilă cu cît tratamentul începe mai repede şi cu cît simptomele au avut o intensitate mai redusă. Bolnavul se menţine tot timpul sub observaţie medicală. De obicei după ce criza a trecut, bolnavul supravieţuieşte, cu toate că uneori se pot constata şi recidive, mai ales la o atropinizare insuficientă.

Protecţia împotriva intoxicaţiilor

Datorită aplicării în ultima perioadă pe scară din ce în ce mai largă a automatizării principalelor procese de producţie în industria chimică şi printr-o judicioasă organizare a fluxului tehnologic, principial devine posibilă eliminarea în întregime sau în cea mai mare parte a contactului direct cu substanţele active la fabricarea insecticidelor organofosforice. Astfel, automatizarea operaţiilor de încărcare şi descărcare a reactoarelor, în special în fazele finale de sinteză, precum şi a operaţiilor de condiţionare, ambalare şi transport în incinta secţiilor productive reduc în mod considerabil pericolul intoxicaţiilor profesionale accidentale.

Tot pe linia măsurilor de organizare a locului de muncă, se recomandă şi folosirea unor metode rapide de analiză chimică pentru determinarea concentraţiilor de noxe organofosforice în aer. Aceste metode variază în funcţie de natura insecticidelor fabricate şi de condiţiile specifice existente în secţiile respective (concentraţiile-limită admise în aer, determinate de toxicitatea produselor, volatilitatea acestora, natura operaţiilor care se efectuează la locul de muncă dat, gradul de etanşare a instalaţiilor etc.). În principiu, pentru stabilirea concentraţiilor de substanţe toxice în aer pot fi folosite aparate fixe sau mobile, precum şi indicatoare de gaze prevăzute eventual cu sisteme automate de semnalizare, declanşate la atingerea concentraţiilor admise.

Toate aceste elemente organizatorice, realizate prin grija conducerii întreprinderilor sau secţiilor producătoare de insecticide organofosforice, vor fi completate în mod obligatoriu prin cele mai riguroase măsuri de protecţie individuală şi o strictă disciplină a muncii. Astfel, pentru întregul personal care prin natura

locului de muncă este expus contactului direct cu produsele organofosforice, este absolut necesară folosirea măştilor de gaze pentru a preveni pătrunderea în aparatul respirator a vaporilor sau aerosolilor de insecticide. Cărbunele activ existent în cartuşele sau cutiile filtrante de tip «Clor» ale măştilor industriale reţine prin absorbţie în condiţii foarte bune substanţele organofosforice din aerul inspirat.

De asemenea, capacitatea de resorbţie cutanată a insecticidelor organofosforice necesită folosirea unor mijloace de protecţie a pielii: cisme şi mănuşi de cauciuc, şorţuri din pînză cauciucată sau chiar costume etanşe din pînză cauciucată. Deoarece aceste mijloace de protecţie deranjează la purtare, în special în condiţii de temperatură mai ridicată, nu trebuie să determine renunţarea la ele, datorită faptului că insecticidele organofosforice chiar în stare de vapori pot pătrunde în organism prin piele (lucru deseori subapreciat).

Pe lîngă măsurile de protecţie permanente, în condiţii normale de exploatare curentă a instalaţiilor, o atenţie deosebită trebuie acordată situaţiilor speciale care se pot ivi cînd pericolul de expunere a personalului la intoxicaţii se măreşte.

Astfel de situaţii pot apărea atît pe timpul înlăturării unor defecţiuni sau incidente de funcţionare a instalaţiilor, cît mai ales pe timpul reparării acestora în cadrul lucrărilor de revizii periodice parţiale sau totale. În toate aceste cazuri este necesară luarea unor măsuri de protecţie suplimentare, în funcţie de natura şi de volumul lucrărilor ce se efectuează în condiţii de periculozitate crescută.

Rezultă că în cuprinsul planurilor de revizie desfăşurate, în cadrul lucrărilor pregătitoare ce se efectuează în perioada dintre oprirea instalaţiilor şi demontarea acestora, se prevede în mod obligatoriu şi curăţarea specială a tuturor agregatelor care în procesul de fabricaţie vin în contact direct cu produsele finite sau, în anumite cazuri, chiar cu substanţe intermediare, dacă acestea prezintă o toxicitate mai ridicată.

Această curăţare specială se realizează prin spălare cu anumite soluţii care asigură neutralizarea toxicului. Compoziţia acestor soluţii poate varia depinzînd de structura chimică a insecticidelor respective, de obicei acelea care au drept componentă principală activă o substanţă alcalină (cu sau fără adaos oxidant), care neutralizează toxicul organofosforic prin scindarea lui hidrolitică.

De exemplu, în acest scop poate fi utilizată cu succes pentru majoritatea insecticidelor organofosforice o soluţie apoasă care conţine:

— hidroxid de sodiu	5%;
— sulfat de cupru	0,05%;
— etilendiamină	0,05%;
— detergent	1%;

sau:

— hidroxid de sodiu	5%;
— hipoclorit de sodiu	10%;
— detergent	1%.

Soluţia preparată după prima reţetă se foloseşte în special pentru detoxicarea instalaţiilor astfel: soluţia încălzită în prealabil la 60—70°C se încarcă în agregatele respective (recipiente, reactoare, sisteme de transport tubulare etc.), unde se lasă timp de 5—6 ore, în funcţie de natura insecticidului, după care se elimină, iar instalaţiile se spală cu apă din abundenţă. Sulfatul de cupru şi etilendiamina din soluţie formează un complex care are rolul de a accelera descompunerea toxicului prin cataliza hidrolizei. Cea de-a doua reţetă se recomandă a fi folosită în special pentru neutralizarea unor cantităţi de insecticide împrăştiate accidental pe sol sau diverse obiecte (soluţia se întrebuinţează la rece).

Pentru orientare, în tabela 2 sînt arătate vitezele de hidroliză în mediu alcalin ale principalelor insecticide organofosforice (exprimate prin timpul lor de înjumătăţire T_{50}, adică timpul în care hidrolizează 50% din cantitatea iniţială de substanţă, în condiţii de temperatură şi *p*H date).

În general aceleaşi măsuri de protecţie sînt aplicabile şi în sectorul agricol sau sectorul sanitar uman şi veterinar, unde se folosesc insecticide organofosforice, accentuînd în special asupra aspectelor de protecţie individuală.

Deşi folosirea preparatelor insecticide se face sub diverse forme condiţionate, concentraţia de substanţă activă fiind mai redusă, acest element este contrabalansat de contactul, de obicei inevitabil, cu vaporii, aerosolii sau chiar picăturile de insecticid.

Un alt aspect al protecţiei împotriva intoxicaţiilor cu insecticide organofosforice îl constituie prevenirea consumării fructelor, legumelor şi cerealelor pentru protecţia cărora s-au folosit substanţe toxice.

Astfel, este absolut interzis să se consume sau să se comercializeze produse agricole la scurt timp după folosirea insecticidelor organofosforice. Termenul-limită de utilizare a acestor produse înainte de recoltare este determinat de timpul de detoxicare naturală a produselor agricole tratate (tabela 3) [9].

Prevenirea intoxicaţiilor accidentale cu insecticide organofosforice a impus luarea unor măsuri speciale de ambalare, marcare şi manipulare a acestora.

Astfel, în unele ţări insecticidele se împart în trei grupe în raport de toxicitatea lor [9], marcarea ambalajelor făcîndu-se cu culori caracteristice, avînd semnul craniului şi cuvintele «otravă» sau «atenţie». Ambalajele sînt însoţite de indicaţii exacte privind modul de folosire, pericolele legate de acesta, măsurile de protecţie şi primul ajutor în caz de accidente. Asigurarea tuturor măsurilor de protecţie indicate permite folosirea insecticidelor organofosforice chiar pe scară largă, ceea ce are ca urmare sporirea recoltelor agricole.

Tabela 2

VITEZA DE HIDROLIZĂ ÎN MEDIU ALCALIN A PRINCIPALELOR INSECTICIDE ORGANOFOSFORICE [11]

Denumirea insecticidului	Temp., °C	*p*H	T_{50}, min	Denumirea insecticidului	Temp., °C	*p*H	T_{50}, min
Amiton	25	8	1 380	Dipterex	70	8	100
Azuntol	28	9	1 620	Falition	80	9	12
Clortion	70	9	84	Guzation	80	9	36
Diazinon	80	9	28	Lebaicid	80	9	95
Delnav	25	8	800	Metasistox	70	9	75
				Metilparation	80	9	5
Diclorfos	70	8	133	Sulfotep	25	8	1 450
Paraoxon	70	9	126	Timet	70	9	120
Paration	80	9	25	TEPP	25	7	420
Rogor	70	9	48		38	7	198
Sistox	70	9	252	Tiolsistox	70	9	252

Tabela 3

TIMPUL MINIM DE UTILIZARE A INSECTICIDELOR ORGANOFOSFORICE ÎNAINTE DE RECOLTARE (TIMPUL DE AŞTEPTARE)

Insecticidul organofosforic	Timpul de aşteptare, zile		
	fructe	legume	cereale şi alte plante alimentare
Clortion	7	7	7
Delnav	14	14	14
Diazinon	10	10	10
Dipterex	10	10	10
Guthion	14	14	14
Malation	7	7	7
Metilparation	14	14	14
Paration	14	14	14
Fosdrin	4	4	4
Sistox	42	Nu se întrebuinţează	42
Metasistox	21	21	21

Bibliografie

1. Benari, S. şi Cristescu, L. Amestecuri de îngrăşăminte şi substanţe fitofarmaceutice. În: Rev. Chim., **16**, nr. 11—12, noiembr.-dec. 1965, p. 561—565.
2. Popa, C. şi Drimuş, R. Chimia produselor fitofarmaceutice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1965.
3. Heath, D. F. Organophosphorous poisons, Pergamon Press, New York, London, 1961, p. 325.
4. Namba, T. şi Hiraki, K. În: J. Am. Med. Ass., **166**, nr. 14, 1958, p. 1 834.
5. Thienes, Gh. şi Haley, Th. Clinical Toxicology, Philadelphia, Ed. Febiger, 1964, p. 159.
6. Kilby, B. A. şi Kilby, M. În: Brit. J. Pharmacol., **2**, nr. 2, 1947, p. 234.
7. Goob, D. În: Arch. int. Med., **98**, nr. 2, 1956, p. 221.
8. Popa, I. Contribuţii la studiul experimental şi terapia intoxicaţiilor cu compuşi organofosforici. Lucrare de dizertaţie I.M.F., Bucureşti, 1963.
9. Schrader, G. Die Entwicklung neuer Insektiziden phosphorsäureester. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim, Bergstr., 1963, p. 25—26.

Cronică

Simpozion internațional de fitochimie

Între 6 și 8 aprilie 1966 s-a ținut la Austin, Texas, un simpozion internațional asupra progreselor recente în fitochimie. S-a discutat chimia principalelor clase de constituenți secundari ai plantelor, dîndu-se atenție aspectelor biologice și sistematice.

◇◇◇

Simpozion internațional de dinamica reacțiilor chimice

Între 23 și 27 mai 1966 s-a ținut la Padova (Italia) un simpozion despre dinamica reacțiilor chimice, organizat de Consiglia Nazionale della Ricerche din Roma în colaborare cu Société de Chimie Industrielle din Paris. Și-au mai dat concursul: Societa Chimica Italiana, Chemical Society din Londra, Society of Chemical Industry din Londra și Federația europeană de inginerie chimică.
Simpozionul a avut ca temă studiul proprietăților de neechilibru ale sistemelor chimice.
Mesajul inaugural a fost rostit de G. Natta de la Politehnica din Milano, după care V. Cagliote de la Consiliul național de cercetări din Roma a ținut conferința de deschidere.
Referitor la proprietățile de echilibru ale sistemelor chimice s-au prezentat lucrări despre: Natura forțelor intermoleculare (J. Hirschfelder de la Universitatea din Wisconsin); Forțele intermoleculare ale fluidelor (J. S. Rowlinson de la Colegiul Imperial, Londra); Transformări de faze în solide (A. R. Ubbelohde de la Colegiul Imperial, Londra). În legătură cu proprietățile de neechilibru ale sistemelor chimice a vorbit N. N. Simenov (Academia de științe din U.R.S.S.); B. J. Alder (Universitatea din California); Fenomene de relaxare și secționare la ciocniri chimice; B. Vodar (Centrul național de cercetări științifice, Bellevue): Viteza reacțiilor sub presiune; J. de Goff (Universitatea din Nancy): Reacții eterogene în plasmă; E. Wicke (Universitatea din Münster): Difuziunea hidrogenului în metale.

◇◇◇

◇◇◇

STIRI DIN ÎNTREPRINDERI

LA NIVELUL TEHNICII ACTUALE

La instalația de electroliză a cuprului de la Combinatul chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Baia Mare s-a realizat un nou sistem de cochile pentru turnarea anozilor. Noua cochilă are urechi rabatabile care dă anozilor o formă geometrică perfectă, fără bavuri, formă care permite o mai bună așezare a lor în baia de electroliză. Ca urmare, numărul anozilor introduși în aceeași baie s-a ridicat de la 22 la 28 de bucăți. Această îmbunătățire, pe lîngă faptul că a dus la creșterea producției de cupru electrolitic cu 12%, a eliminat și scurtcircuitele, iar randamentul de curent a ajuns la 94,3%, cu indici care se ridică la nivelul celor mai bune performanțe de acest fel la uzinele similare din străinătate.

SORTIMENTE NOI DE ANVELOPE

La uzina de anvelope «Victoria» au fost omologate recent șase sortimente de anvelope destinate autoturismelor Fiat 600, 1000, 1100 familial, 1800 și altor tipuri de automobile.
În prezent cele două uzine, «Danubiana» și «Victoria», produc aproximativ 100 de sortimente de anvelope pentru autocamioane, autobuze, troleibuze, turisme, tractoare, avioane, motociclete, scutere și biciclete. În cursul acestui an vor fi introduse în fabricație anvelope și pentru autoturismele Fiat 850 și Renault, ceea ce va face ca întregul necesar pentru tipurile de mașini care se vînd în țară să fie acoperit de producția internă.
Față de realizările anului trecut, producția de anvelope va înregistra în acest an o creștere de aproximativ 280 000 bucăți. Prin calitatea lor aceste produse sînt apreciate peste hotare, fiind exportate în peste 30 de țări, printre care Anglia, R. P. Chineză, R. S. Cehoslovacă, R. F. Germană, Grecia, Ghana, Iran, Irak, R. S. F. Iugoslavia, Turcia, Uniunea Sovietică etc.

NOI SORTIMENTE DE ALUMINIU

La Uzina de aluminiu-Slatina a început fabricarea unui nou produs: Silumin — aliaj rezultat din siliciu și aluminiu — utilizat în special în industria constructoare de mașini.
De asemenea, se produc noi sortimente de aluminiu: sîrmă de 9,5 mm în diametru, semifabricat folosit la fabricarea sîrmelor și cablurilor necesare la magistralele de înaltă tensiune și plăci în greutate de 1 200 kg pentru fabricarea produselor laminate. Pentru producerea noului sortiment de sîrmă a intrat în producție instalația de turnat și laminat continuu, întreaga cantitate de aluminiu folosită la producerea acestui sortiment de sîrmă avînd o puritate de 99,5%.

EFICIENȚA ECONOMICĂ A CERCETĂRII UZINALE

Calculele făcute în legătură cu eficiența muncii de cercetare uzinală la Combinatul chimic-Tîrnăveni au arătat că pentru fiecare leu investit pentru lucrările de cercetare revine un spor de producție de 50 lei.
Majoritatea temelor de cercetare rezolvate aici se referă la mărirea procentului de producție de calitatea I și superioară. Prin introducerea unui procedeu modern de uscare-fluidizare s-a îmbunătățit simțitor calitatea bicromatului de sodiu. Prin noul procedeu, conținutul de substanță activă a crescut de la 87 la 99%. Economia anuală realizată prin folosirea acestui procedeu este de peste o jumătate de milion de lei. În urma cercetărilor efectuate în laboratorul combinatului s-a preparat bromura de amoniu folosită la fabricarea hîrtiei fotografice.
În prezent, cercetătorii combinatului se ocupă, printre altele, cu obținerea în condiții economice avantajoase a sulfurii de sodiu, în instalația de electroliză. Introducerea în fabricație a acestui produs, cerut de industria textilă, va face ca rentabilitatea instalației să crească simțitor.
De asemenea, se află în curs de experimentare un procedeu modern de reducere a conținutului de fier din acidul clorhidric tehnic, impuritate datorită căreia acidul, deși are concentrația corespunzătoare, nu se poate încadra în produsele de calitatea I.
Cercetătorii combinatului în colaborare cu ICECHIM au realizat un material plastic de tip vinilidenic destinat acoperirii hîrtiei pentru ambalarea alimentelor. Tot în urma experiențelor de laborator, în combinat se construiește o instalație semiindustrială pentru recuperarea bicromatului de sodiu din apele reziduale, ceea ce va contribui ca anual să se recupereze aproape 150 t bicromat de sodiu.

REALIZĂRI LA UZINA DE ALUMINĂ-ORADEA

În atenţia colectivelor de muncă ale Uzinei de alumină-Oradea stă permanent perfecţionarea tehnologiei de fabricaţie. În acest sens au fost aduse îmbunătăţiri sistemului de măcinare a bauxitei pentru obţinerea fineţei necesare. Totodată, calitatea produsului intermediar a fost îmbunătăţită, obţinîndu-se şi o creştere a capacităţii de producţie cu circa 20%.

Prin înlocuirea regulatoarelor de presiune conice din oţel cu regulatoare din carbură de wolfram, durata de funcţionare a acestora a ajuns la peste 90 de zile, asigurîndu-se şi o continuitate a procesului de producţie.

În scopul îmbunătăţirii calităţii aluminei se experimentează introducerea unui mineralizator în procesul de calcinare a hidratului de aluminiu şi se prevede studierea descompunerii soluţiilor de aluminat, reducerea consumului specific de combustibil la calcinarea aluminei, înlocuirea celulozei la filtrarea soluţiei de aluminat cu alte materiale, ca: ţesături sintetice, cocs de petrol etc.

Bilanţul realizărilor la Uzina de alumină-Oradea, după un an de funcţionare, este pozitiv. Astfel, capacitatea de producţie a principalelor instalaţii a crescut continuu, înregistrîndu-se o îmbunătăţire progresivă a indicilor de utilizare intensivi şi extensivi; secţia de calcinare a realizat parametrii proiectaţi, atît la producţie, cît şi la consumul specific de păcură pe tona de alumină; calitatea aluminei calcinate s-a îmbunătăţit.

Pe linia perfecţionării procesului tehnologic s-au adus modificări la separatoarele de abur, bateriile de autoclave; s-a îmbunătăţit procedeul de dezincrustare chimică la aparatele de evaporare; s-au realizat pornirea şi oprirea automată a pompelor la staţia de ape minerale. Indicele de utilizare a morilor de măcinare a bauxitei este cu 40% mai mare decît cel planificat, iar la cuptorul de calcinare a aluminei hidratate cu 38%. De asemenea, s-a perfecţionat sistemul de alimentare a morilor pentru măcinarea bauxitei prin schimbarea alimentatoarelor cu disc prin cele cu bandă. S-a experimentat cu rezultate bune înlocuirea pompelor centrifuge din import cu pompe fabricate în ţară. În prezent, în uzină se desfăşoară o activitate susţinută pentru obţinerea aluminei calcinate în proporţie minimă de 60% α-alumină.

Ţinînd seamă de rezultatele obţinute şi de eforturile ce se depun în continuare, se prevede ca producţia lunară de 10 000 t alumină ce urmează a se realiza în trimestrul II 1967 să se obţină la sfîrşitul acestui an.

O NOUĂ UZINĂ CHIMICĂ ÎN CONSTRUCŢIE — «POLICOLOR»

În cartierul Dudeşti-Cioplea din Bucureşti se execută lucrările pentru construirea uzinei chimice «Policolor». Proiectantul general — IPROCHIM — a prevăzut pentru noua uzină trei fabrici: de răşini sintetice, de lacuri şi vopsele şi de cerneluri tipografice şi accesorii.

La prima fabrică se vor produce 15 sortimente de răşini sintetice (alchidice, fenolice, melaminice etc.) şi semifabricate de bază pentru industria de lacuri şi vopsele. De remarcat că aici se vor realiza răşini sintetice pentru fabricarea lacurilor solubile în apă, utilizate în industria de autovehicule şi pentru lacurile poliesterice folosite în industria mobilei. Pe lîngă aceste două tipuri de lacuri, în cea de-a doua fabrică se vor mai produce lacuri pentru industria de locomotive şi vagoane, pentru industria electrotehnică, importante cantităţi de vopsele emulsionate pe bază de acetat de vinil, pentru finisarea construcţiilor, vopsele pentru protecţie anticorosivă şi electroizolantă.

A treia fabrică a uzinei va realiza numeroase tipuri de cerneluri tipografice, cerneluri superioare pentru imprimerii de artă şi alte specialităţi.

Pentru aceste trei fabrici tehnologiile de fabricaţie şi o parte a utilajelor de bază sînt procurate de la întreprinderi specializate din Austria şi Franţa.

BREVETE

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43253
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autori: Gh. Drăgan, M. Rusan şi M. Toma
Data înregistrării: **23.03.1964**
Data publicării: **06.10.1965**
Cl.: 30 h, 6; 12 0, 25

Procedeu de biosinteză şi purificare a streptomicinei cu schimbători de ioni în mediul de cultură

Invenţia se referă la un procedeu de fermentare şi extracţie a streptomicinei care — în scopul desfăşurării procedeului într-o singură fază şi al menţinerii *p*H optim — foloseşte un mediu de cultură lipsit de ioni de calciu şi magneziu şi introduce în mediul de cultură răşini schimbătoare de ioni, de preferinţă cationiţi carboxilici, înainte de faza de inoculare, după sterilizare, în porţiuni sau dintr-o dată, iar după terminarea fermentării separarea răşinii din mediul de cultură se realizează prin decantare şi spălare cu apă dedurizată, precedată sau nu de modificarea viscozităţii convenţionale a mediului de cultură, prin adăugare de coagulanţi şi apă dedurizată, după care are loc operaţia de extracţie prin cromatografiere pe coloană, culegîndu-se fracţiunea care conţine streptomicină. Aceasta se prelucrează apoi pînă la obţinerea produsului finit.

Lucrînd în aceste condiţii, menţinerea *p*H-ului optim în lichidul de cultură pe toată durata fermentaţiei s-a constatat că este realizată tot de răşina schimbătoare de ioni, care îndeplineşte astfel şi rolul de agent-tampon, fără a mai fi astfel necesară introducerea ca agent-tampon a carbonatului de calciu, a cărui folosire îngreuiază procesul de filtrare.

Produsul rezultat conform procedeului care face obiectul invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţin randamente mărite cu 53% faţă de randamentele obţinute în procedeele cunoscute, care folosesc faze separate de extracţie, şi cu 15% mai mari decît în procedeul care foloseşte ioniţi direct în mediul de cultură;

— se realizează purităţi superioare;

— procedeul se simplifică, nemaifiind necesare operaţiile de îndepărtare a ionilor de calciu şi magneziu.

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43249
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autori: A. Spiliadis, M. Hilsenrath şi G. Molău
Data înregistrării: **01.02.1964**
Data publicării: **04.10.1965**
Cl.: 22 a, 1

Procedeu de alchilare a pigmenţilor azoici

Invenţia se referă la un procedeu de alchilare a pigmenţilor azoici proveniţi din 2- sau 4-aminopiridină sau derivaţi, condensaţi cu 4-nitrozo-*N*,*N*'-dimetilanilină sau derivaţi, cu sulfat de metil, în rapoarte molare 1/3, în mediu apos, la 25°C, timp de 180 min, alchilarea fiind urmată de filtrare pe cărbune şi salifiere. Colorantul se solubilizează în apă, dînd o soluţie violetă, capabilă să vopsească fibrele de poliacrilonitril.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— procedeul este simplificat prin eliminarea fazelor de pregătire a pigmentului (filtrare, spălare, uscare) şi de îndepărtare a dizolvantului (antrenare, separare, distilare şi uscare) din procedeele cunoscute anterior;

— se obţin pigmenţi de calitate superioară la randamente mari, de 98%.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

În ultimul timp s-au adus noi îmbunătăţiri procedeului de fotonitrozare a ciclohexanului pentru obţinerea caprolactamei, pus la punct de Toyo. Datorită acestor îmbunătăţiri care vor fi aplicate într-o nouă uzină cu o capacitate de producţie de 70 t/zi caprolactamă, s-a reuşit să se reducă consumul de energie electrică sub 4 kWh/kg de caprolactamă, iar consumul de ciclohexan este de 0,95 kg/kg de caprolactamă.
Stabilirea parametrilor optimi de funcţionare s-a făcut într-o instalaţie-pilot de 5 t/zi, şi apoi într-o instalaţie semiindustrială de 10 t/zi.
În procedeul clasic un amestec gazos de clorură de nitrozil şi acid clorhidric se introducea în ciclohexan, care era supus iradierii cu ajutorul unei lămpi cu vapori de mercur. Din reacţie, în aceste condiţii rezulta clorhidratul ciclohexanonoximei, care se separa sub forma unui strat uleios la partea inferioară a reactorului. Procedeul prezenta dezavantajul dificultăţii de a determina clorura de nitrozil dizolvată în ciclohexan şi tendinţa de formare în masa de ciclohexan a unor produse secundare, ca, de exemplu, clornitrociclohexan, în cazul în care concentraţia de clorură de nitrozil era prea mare. În procedeul Toyo aceste neajunsuri se evitau prin menţinerea temperaturii masei de reacţie între —9 şi +20°C şi prin diluarea reactanţilor cu ajutorul unui gaz inert. O altă dificultate întîmpinată în aplicarea procedeului Toyo este legată de eficacitatea sursei de lumină actinică utilizată la fotosinteză. În acest scop, cercetătorii au reuşit să realizeze lămpi cu vapori de mercur cu o eficacitate bună, dar după introducerea lor în ciclohexan pe suprafaţa acestora se forma o peliculă de subproduse, care nu numai că împiedica o bună transmisie a luminii, dar transforma această peliculă într-un gudron nedorit. Evitarea acestui fenomen s-a realizat prin construirea unui reactor special în care pe suprafaţa lămpilor de mercur circulă în mod continuu o peliculă de acid sulfuric, situaţie în care cantitatea de sulfat de amoniu rezultată ca subprodus este aproximativ redusă la jumătate, în comparaţie cu cea rezultată prin procedeul clasic.
Evitarea formării de subproduse se realizează acum prin punerea la punct a unei metode care permite un control riguros al concentraţiei clorurii de nitrozil.

Un procedeu interesant de obţinere a tetraclorurii de carbon şi a percloretilenei a fost aplicat în Australia, pornind de la propan, livrînd ca subprodus acid clorhidric pur, apt pentru fabricarea clorurii de vinil. Procedeul constă în clorurarea propanului în fază de gaz, la temperaturi ridicate, cu formare de percloretilenă şi acid clorhidric, în absenţa oricărui catalizator. Gazele de reacţie sînt răcite brusc la ieşirea din reactor, pentru a separa prin condensare percloretilena de acidul clorhidric şi clorul nereacţionat. Aceste două gaze sînt trecute printr-o coloană de spălare, pentru reţinerea acidului clorhidric. În funcţie de intensitatea clorurării, din percloretilenă se obţine tetraclorură de carbon în cantităţi strict determinate de condiţiile de reacţie.
Pentru separarea produselor clorurate, amestecul rezultat este supus distilării.

În R. F. Germană s-a construit o instalaţie pentru fabricarea pentasulfurii de fosfor cu o capacitate de producţie de 2 000 t/an, care porneşte de la fosfor galben şi sulf topit, reacţia decurgînd la temperatura de 350°C în atmosferă de gaz inert.
Datorită faptului că pentasulfura de fosfor utilizată la prepararea insecticidelor şi la prepararea aditivilor pentru uleiuri trebuie să aibă un grad de puritate avansat, procedeele utilizate pînă în prezent realizau cu dificultăţi mari această puritate prin distilarea produsului finit. Pentru evitarea acestor neajunsuri, noua instalaţie foloseşte un fosfor purificat în prealabil prin tratarea preliminară a fosforului la o temperatură sub punctul de topire, cu acid sulfuric sau cu acid polifosforic concentrat, fapt ce permite reducerea conţinutului de substanţe organice la sub 0,05%.
Pentru introducerea corectă în cantităţi stoichiometrice a celor doi reactanţi în noua instalaţie se folosesc pompe dozatoare cu ajutorul cărora cei doi reactanţi în stare topită se introduc în reactor simultan şi continuu pe măsura formării şi evacuării pentasulfurii de fosfor rezultate. Dat fiind faptul că reacţia de formare a pentasulfurii de fosfor este puternic exotermă, răcirea reactorului se face cu ajutorul unui curent puternic de aer.
Instalaţia descrisă este dotată cu numeroase dispozitive de siguranţă. Astfel, dacă temperatura din reactor depăşeşte o anumită limită stabilită în prealabil, pompele dozatoare încetează automat introducerea celor doi reactanţi în reactor. Pentru a evita pericolele de explozie ale amestecurilor de vapori de pentasulfură de fosfor şi aer, întreaga instalaţie este montată într-un spaţiu închis, în care atmosfera înconjurătoare are un conţinut de oxigen sub 1%.

În Anglia, s-a pus la punct într-o instalaţie-pilot un nou procedeu pentru obţinerea oxidului de propilenă prin oxidarea directă a propilenei într-o singură fază, cu sau fără prezenţa vreunui catalizator. Cei trei reactanţi, propilena, oxigenul şi hidrogenul, sînt introduşi într-un mediu de reacţie lichid în proporţii echimoleculare, cu formare de propilenoxid şi apă ca subprodus. Randamentele reacţiei se afirmă a fi foarte bune. În prezent se cercetează extinderea acestui procedeu la oxidarea directă a ciclohexanului la ciclohexanol şi ciclohexanonă.

În Olanda s-a pus la punct un procedeu de fabricare a ureei în care presiunea de lucru este redusă la 130—150 at, iar sistemele de reciclare a gazelor, mult simplificate. Masa de reacţie nu este destinsă la ieşirea din reactor, ci introdusă sub presiune în instalaţiile de spălare. Pentru descompunerea carbamatului neconvertit în cei doi reactanţi, în instalaţiile de spălare se introduce o cantitate suplimentară de calorii. În noua instalaţie, investiţia specifică este mai redusă, iar cheltuielile de fabricaţie mai mici, în comparaţie cu instalaţiile clasice.

Un nou procedeu rapid de vulcanizare a cauciucului a fost pus la punct în Canada. Prin noul procedeu se renunţă la folosirea de acceleratori de vulcanizare şi la utilizarea vaporilor de apă, iar produsele vulcanizate sînt de calitate superioară. Durata vulcanizării se reduce în funcţie de dimensiunile articolelor supuse vulcanizării la unul pînă la maximm două minute. Noul procedeu constă în încorporarea în masa de cauciuc în timpul prelucrării acesteia a unei cantităţi de magnetită foarte fin divizată. Prin supunerea articolelor destinate vulcanizării într-un cîmp electromagnetic de înaltă

frecvență produs de un generator de 25 kW, magnetita se încălzește și asigură vulcanizarea cauciucului.

Problema obținerii proteinelor din petrol prin deparafinarea motorinelor cu ajutorul microorganismelor, deși încă nu există indicații certe că ar fi industrializată, continuă să constituie obiectul unor noi brevete care precizează condițiile de obținere a acestora. În Africa de Sud, British Petroleum a înregistrat recent opt brevete legate de obținerea acestor proteine. Deținătoarea acestor brevete susține că pe plan mondial se pot produce prin aplicarea acestui procedeu în 700 de rafinării circa 20 mil. t proteine anual, care ar suplini în mare măsură lipsa acută de proteine ce se resimte în unele țări la dezvoltarea șeptelului.

Încercările de extindere a utilizării fibrelor de sticlă în cele mai diferite domenii sînt determinate de calitățile importante ale acestor fibre, și anume: stabilitate dimensională bună și la temperaturi ridicate, rezistențe mecanice mari și preț de cost redus. În vederea utilizării acestor fibre în rețelele cord necesare fabricării anvelopelor s-au întîmpinat însă o serie de dificultăți datorită aderenței foarte reduse la cauciuc, precum și alungirii reduse a acestor fibre.
Îmbunătățirile aduse în fabricarea fibrelor de sticlă în ultimul timp, mai ales în ceea ce privește reducerea diametrului pînă la 3 μ, precum și punerea la punct a unei tehnologii de folosire a unor fibre de polipropilenă pe care se înfășoară fibrele de sticlă au permis utilizarea acestora la fabricarea rețelelor cord. De asemenea țesături similare din fibre sintetice și sticlă au început să fie utilizate la confecționarea pînzelor filtrante, a curelelor de transmisie.
Anvelopele experimentale confecționate cu fibre de sticlă în amestec cu fibrele sintetice s-au dovedit a fi superioare celor confecționate din rețele din fibre nylon.

Reducerea catalitică a glucozei la sorboză într-o instalație cu capacitate de producție de 3 000 t/an soluție 70% decurge în prezența nichelului Raney drept catalizator. Această reducere comportă următoarele faze:

— deionizarea soluției de glucoză;
— hidrogenarea glucozei sub presiune;
— filtrarea soluției de sorboză;
— concentrarea soluției de sorboză.

Soluția de glucoză trebuie bine purificată înainte de a fi supusă hidrogenării. În acest scop ea este supusă în prealabil unei purificări cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni. Apoi soluția este supusă hidrogenării în autoclave confecționate din oțel inoxidabil echipate cu agitatoare puternice și cu contrapalete, care asigură o agitare puternică a masei de reacție. Catalizatorul de nichel, sub forma unei paste special preparate, este injectat în autoclavă cu ajutorul unui jet de hidrogen. Inițial temperatura soluției de glucoză este prea mică pentru ca reacția să poată avea loc. După absorbția hidrogenului, însă, temperatura masei de reacție se ridică repede și reacția are loc. Catalizatorul se introduce în porțiuni succesive, pentru ca reacția să decurgă pe cît posibil la temperatură constantă. Pentru a evita creșterea temperaturii peste o anumită limită, autoclavele de hidrogenare sînt prevăzute cu manta de răcire cu apă.
Cînd reacția este terminată, catalizatorul este separat și apoi refolosit la o nouă șarjă. Soluția de sorboză rezultată este supusă unei filtrări. După filtrare, soluția de sorboză este supusă unei deionizări prin trecerea prin trei coloane umplute cu rășini schimbătoare de ioni. Prima coloană reține cationii, a doua anionii și a treia ultimele urme de cationi. Soluția de sorboză astfel purificată este supusă unei concentrări într-un evaporator continuu orizontal ce funcționează sub vid. Concentratorul este confecționat din oțel inoxidabil.

În fabricarea sodei amoniacale rezultă în medie ca deșeu o tonă de cloruri pentru fiecare tonă de sodă. Pentru a valorifica acest deșeu, Institutul de cercetări științifice al chimiei de bază din Harkov (U.R.S.S.) a pus la punct un procedeu de regenerare a amoniacului din soluție de clorură de amoniu cu ajutorul oxidului de magneziu în locul oxidului de calciu. Clorura de magneziu rezultată poate fi trecută în oxid de magneziu și acid clorhidric. Pe această cale, pentru o tonă de sodă calcinată se pot obține 2 t soluție de acid clorhidric 30%.
Practic, reacția de descompunere a clorurii de amoniu se face cu ajutorul dolomitei calcinate. Componentul activ în acest caz este oxidul de calciu. Oxidul de magneziu nu intră în reacție, ci rămîne în suspensie în soluția de clorură de calciu formată atunci cînd dolomita calcinată este introdusă în soluție de clorură de amoniu. Amestecul de oxid de magneziu și clorură de calciu este supus unei carbonatări, cu formare de clorură de magneziu și carbonat de calciu. Soluția rezultată după carbonatare conține 8,9% clorură de magneziu și 5,6% clorură de sodiu. După purificarea soluției prin eliminarea sulfaților, aceasta este concentrată prin evaporare în vid pînă la o concentrație de 35% clorură de magneziu, concentrație la care clorura de sodiu cristalizează. După separarea clorurii de sodiu, soluția de clorură de magneziu este concentrată în continuare pînă la o concentrație de 50%, prin evaporare cu ajutorul unui arzător imersat. La concentrația de 50%, clorura de magneziu este cristalizată sub formă de tetra- și hexahidrat. Prin uscarea acestora la 170°C se obține clorura de magneziu dihidrat. Prin introducerea acesteia în cuptoare cu arzătoare cufundate, are loc hidroliza clorurii de magneziu dihidrat, cu formare de oxid de magneziu și acid clorhidric.

În fabricarea industrială a ciclohexanului, prin hidrogenarea catalitică a benzenului, există o serie de dificultăți determinate de eliberarea unei mari cantități de căldură de reacție, precum și de faptul că compușii cu sulf existenți în benzen în mod uzual otrăvesc catalizatorii metalici uzuali de hidrogenare. Catalizatorii pe bază de sulfuri care nu sînt otrăviți de compușii cu sulf sînt costisitori și au o activitate relativ redusă, care implică presiuni și temperaturi înalte. Catalizatorii uzuali de hidrogenare, ca nichelul sau platina, au o activitate foarte intensă la temperaturi relativ joase (150—200°C) și presiuni relativ mici, însă implică un benzen de înaltă puritate. Cercetările efectuate în U.R.S.S. au dus la concluzia că concentrația minimă a compușilor de sulf existenți în benzen, la care catalizatorii uzuali își încetează activitatea, depinde de gradul de dispersie al catalizatorului în masa de reacție și de cantitatea de catalizatori folosiți. Bazați pe această constatare, în U.R.S.S. s-a pus la punct un procedeu de hidrogenare care constă din trecerea unui amestec de vapori de benzen și hidrogen la 50 at prin două coloane de hidrogenare legate în serie. Temperatura amestecului de reacție la intrarea în prima coloană de hidrogenare este de 90—110°C, iar temperatura vaporilor rezultați la ieșirea din cea de-a doua coloană de hidrogenare este de 180—200°C. Cantitatea de catalizatori necesară este calculată în funcție de conținutul în sulf al benzenului. De exemplu, pentru o instalație de 20 000 t/an ciclohexan folosind un benzen cu 0,0005% tiofen, dacă se utilizează un catalizator capabil să rețină prin chemisorbție 1% sulf, necesarul anual de catalizator pentru unificare este de 4—5 t/an, situație care este considerată avantajoasă. Dacă conținutul în tiofen este mai mare, se folosește drept precatalizator cuprul, care evită otrăvirea nichelului și elimină necesitatea preluării căldurii de hidrogenare, întrucît cuprul nu are acțiune catalitică în reacția de hidrogenare a benzenului. Pentru a realiza o absorbție eficientă a compușilor cu sulf de către cupru, acesta trebuie să fie foarte fin dispersat și să aibă o suprafață specifică cît mai mare. Pentru realizarea acestor calități, noul catalizator se pune pe suport de carbonat de magneziu. În acest mod, cuprul reține 1—1,3% tiofen și peste 6% sulfură de carbon sau hidrogen sulfurat. Catalizatorul de cupru, după ce a adsorbit cantitatea corespunzătoare de sulf, poate fi regenerat.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

O coloană rotativă de absorbţie peliculară. Se arată principiul şi schemele constructive ale unei coloane rotative de absorbţie peliculară, destinate studiului curgerii fazei lichide şi transportului de masă. Compararea rezultatelor unor determinări experimentale cu datele teoretice arată că noul aparat este foarte indicat pentru studiul absorbţiei.

Pribyl, St. şi Hruby, M. Chem. Prûmysl, **16 (41)**, nr. 3, mart. 1966, p. 141—164.

Uscarea în pat fix a aerului cu ajutorul sitelor moleculare. S-a cercetat uscarea aerului într-un pat fix de site moleculare. Conţinutul de umiditate din aer, funcţie de timp, a fost stabilit la diferite valori de concentraţie iniţială, viteză de curgere, înălţime şi temperatură a patului fix. Din datele experimentale obţinute pentru sistemul aer-apă-site moleculare s-au calculat apoi coeficienţii totali de transfer de masă ai fazei solide şi fazei gazoase, precum şi difuzivităţile prin particule şi pori. Aceşti coeficienţi şi difuzivităţi variază cu conţinutul de apă în aer, precum şi cu mărimea particulelor adsorbante, dar sînt independenţi de viteza de curgere a aerului.

Nutter, J. I. şi Burnet, Jr. G. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 5, nr. 1, ian. 1966, p. 1—4.

Purificarea substanţelor organice prin topire zonală. Se descrie un aparat conceput pentru purificarea prin topire zonală a unor cantităţi de pînă la 1 kg de substanţe organice, tubul în care se introduce materialul de purificat fiind în poziţie verticală, iar zonele încălzite fiind fixe. Viteza acestui tub antrenat printr-un sistem hidraulic este de 10—40 mm pe oră. Încălzirea se face cu ajutorul celor şase rezistenţe introduse într-un bloc de aluminiu, care este prevăzut, de asemenea, cu serpentine de răcire de cupru. Tubul, care trece prin patru zone de încălzire, este de sticlă, avînd un diametru de 42 mm şi o înălţime utilă de 950 mm. Deoarece în cazul unor diametre de peste 30 mm, datorită conductibilităţii termice proaste a materialului, se obţine cu dificultate o topire integrală a acestuia, şi pentru a preîntîmpina spargerea tubului datorită variaţiilor de volum la topire şi recristalizare succesivă, în tub se introduce coaxial un alt tub de teflon, cu un diametru exterior de 10 mm, grosimea peretelui fiind de 1 mm.
Pe acest aparat s-au obţinut rezultate foarte bune la purificarea unor amestecuri sintetice de acid benzoic — roşu de metil şi octadecanol-1 — fenildodecan, care prezintă două cazuri extreme (favorabil şi defavorabil).

Maire, J. C. şi Delmas, M. A. Rec. Trav. Chim., 85, nr. 2, feb. 1966, p. 268—274.

Proiectarea unor colectoare de particule din tuburi deflectoare. Epurări de praf şi ceaţă pot fi realizate în bune condiţii cu ajutorul unor desprăfuitoare cu tuburi deflectoare.
S-au determinat eficacitatea de colectare şi caracteristicile de pierderi de presiune care permit calcularea performanţei unui colector de particule de acest tip şi s-a studiat influenţa mărimii particulelor, a geometriei tuburilor şi a vitezei de curgere asupra performanţei. S-a stabilit că numărul de unităţi de transfer pentru o anumită mărime de particule şi putere furnizată este funcţie de geometria colectorului.

Calvert, S. şi Taheri, M. Brit. Chem. Eng., 11, nr. 4, apr. 1966, p. 254—257.

Asupra funcţionării unor coloane cu talere. Pe o aparatură experimentală s-a studiat comportarea fluodinamică a unor talere în formă de clopot, într-o coloană, utilizînd ca fluide aerul şi apa, cu scopul obţinerii unor valori cît mai exacte ale eficacităţii coloanei.
La rezultatele obţinute s-a ţinut seamă de pierderile de gaz la trecerea prin taler, de alura profilului presiunii lichidului pe taler, de « volumele » spumei, lichidului şi gazului (« hold-up »), precum şi de densitatea spumei în funcţie de debitele de gaz şi de lichid pentru o anumită formă geometrică a talerului şi un anumit tip de clopot. Aceste rezultate sînt în general în bună concordanţă cu indicaţiile din literatura de specialitate.

Nencetti, G. F., Nardini, G. şi Zanelli, S. Ing. Chim. Ital., 2, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 37—46.

Cristalizarea unor hidraţi de gaze în fază de vapori. Deşi nu a fost posibil să se definească în mod precis toate condiţiile pentru nucleaţie, s-a stabilit însă sigur că iodura de argint este un catalizator pentru nucleaţia şi creşterea cristalelor de hidrat de propan sau de etan, cînd aceste cristale sînt formate din hidrocarburile respective în stare gazoasă şi apă lichidă, sau cînd ambii constituenţi sînt în fază de vapori. În prezenţa acestui catalizator, se pot obţine hidraţi fără o prealabilă formare de gheaţă la suprafaţă; hidraţii pot nuclea cu vapori şi răcire peste 32°F. Şi prezenţa unei suprafeţe rugoase, chiar în absenţă de AgJ, părea uneori să favorizeze nucleaţia, însă în acest caz este necesară o răcire sub 32°F. Sînt descrise aparatura şi procedura de obţinere a hidratului de propan ($C_3H_8 \cdot 19{,}7\ H_2O$) şi discutate compoziţia şi structura lui.

Ceccotti, P. J. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 5, nr. 1, feb. 1966, p. 106—109.

Sensibilitatea regimului reactoarelor chimice cu flux longitudinal. II. Criteriul şi limitele de sensibilitate în cazul reacţiilor paralele. În continuarea cercetărilor asupra sensibilităţii regimului reactoarelor chimice cu flux longitudinal, s-a studiat cazul reacţiilor paralele. Se arată că există posibilitatea ca, folosind un reactor pentru regim de funcţionare nesensibil, să se evite influenţa unor reacţii « parazit » paralele.
Pentru exemplificare au fost considerate reacţii exoterme, paralele, de ordinul 1, cinematic simple, pentru care au fost calculate valorile numerice ale limitelor de sensibilitate într-un domeniu larg de valori ale parametrilor operativi. Din compararea acestor rezultate cu valorile numerice obţinute în cazul unei singure reacţii reiese că prezenţa reacţiilor secundare paralele exoterme este cauza măririi « sensibilităţii » regimului unui reactor.

Dente, M., Buzzi Ferraris, G., Collina, A. şi Cappelli, A Ing. Chim. Ital., 2, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 47—54.

Modelul unei unităţi de transfer la un reactor cu pat de nămol. La un reactor cu pat de nămol — adică un sistem în care gazul sau gazele reactante trec printr-o coloană de lichid în care se găsesc în suspensie particule solide de catalizator — sînt posibile diferite procese determinante de viteză.
Sînt analizaţi factorii care influenţează performanţa unui asemenea reactor, ca, de exemplu, influenţa mediului lichid (presiunea de vapori şi recircularea dizolvantului) şi se propune un model matematic pentru cazul unei reacţii de ordinul doi care are loc pe suprafaţa unui catalizator solid. Acest model este dezvoltat pe baza înălţimii unei unităţi de reactor, înălţimii unei unităţi de transfer şi înălţimii unei unităţi chimice.

Slesser, C. G. M. şi Highet, J. Brit. Chem. Eng., 11, apr. 1966, p. 247—252.

O unitate automatizată de mici dimensiuni pentru producerea continuă de aldehide sintetice. Se dă schema unei instalaţii automatizate pentru producerea de aldehide alifatice (de la C_5 la C_{14}) prin dehidrogenarea catalitică a alcoolilor corespunzători, la 150—250°C, în prezenţa aerului. Reacţia se execută la circa 1 at, într-un reactor tubular din oţel inoxidabil sau argint, răcit cu un agent de transfer termic pe bază de difenil. Alcoolul şi aerul sînt preîncălzite într-o baie cu săruri. Efluentul cald este răcit şi condensat; urmele de aldehidă din gazul rezidual sînt eliminate printr-un filtru Cottrell. Prin distilare discontinuă se obţin purităţi de minimum 99%, cu un randament de 85—95%.

Knol, H. W. Manuf. Chem., **37**, nr. 2, febr. 1956, p. 42—45.

Un mecanism al sedimentării

Fitch, B. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, nr. 1, febr. 1966, p. 129—134.

CHIMIE FIZICĂ

Studiul neutronografic al structurii cristaline a diciandiamidei. S-a efectuat studiul neutronografic al structurii diciandiamidei cristaline, obţinute din soluţii de D_2O şi purificate prin cristalizări repetate. S-a stabilit poziţia tuturor atomilor în celula elementară, inclusiv a atomilor de deuteriu. S-a demonstrat că dintre toate modelele structurale ipotetice ale moleculei de diciandiamidă, singura reală este forma anionică. S-a determinat sistemul legăturilor de hidrogen şi s-a stabilit că molecula diciandiamidei este plană.

Rannev, N. V., Ozerov, R. P., Datt, I. D. şi Kşneakina, A. N. Kristallografia, **11**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 175—181.

Proprietăţile fizice şi structura chimică. XLIX. Refractivităţile, densităţile şi tensiunile superficiale ale unor compuşi organofosforici. Se prepară probe pure de tri-*n*-alchilfosfiţi, di-*n*-alchilfosfonaţi, di-*n*-propil-*n*-alchilfosfonaţi-, di-*n*-alchiletilfosfonaţi (metil la octil), tri-*n*-alchilortofosfaţi (butil la heptil), tri-2-*n*-alcoxietilfosfiţi (metoxi-la hexiloxi-), di-2-*n*-alcoxietilfosfonaţi (metoxi- la heptiloxi-) şi de 2-*n*-alcoxi-4-metil-1,3,2-dioxafosfolani (metoxi- la hexiloxi-). Acestor substanţe li se măsoară indicii de refracţie la 20°C, densităţile şi tensiunea superficială între 20 şi 85°C, precum şi spectrele în infraroşu. Se dau valori noi pentru parachor, refracţiile şi coeficienţii de refracţie moleculară pentru legăturile (P=O), (P—O), (P—C) şi (P—H).

Foxton, A. A., Jeffery, G. A. şi Vogel, A. I. J. Chem. Soc., C., nr. 3, mart. 1966, p. 249—253.

O nouă metodă pentru determinarea constantelor de forţe vibraţionale ale moleculelor

Billes, F. Acta Chim. Acad. Sci. Hung, 47/1, 1966, p. 53—61.

Studiul cu ajutorul spectrelor Raman al sistemului de săruri topite $ZnCl_2$—KCl

Moyer, J. R., Evans, J. C. şi Lo, G. J.-S. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 2, febr. 1966, p. 158—161.

Înregistrarea fotoelectrică a spectrelor Raman ale substanţelor colorate cu laser He-Ne-6328 Å drept sursă

Brandmüller, J., Hacker, H. şi Schrötter, H. W. Chem. Ber., **99**, nr. 3, martie 1966, p. 765—775.

Prezicerea tăriilor acizilor organici

Barlin, G. B. şi Perrin, D. D. Quarterly Rev., **20**, nr. 1, 1966, p. 75—102.

CATALIZĂ

Deshidratarea catalitică a alcoolilor alifatici superiori. I. Influenţa naturii catalizatorului asupra mecanismului de reacţie. După trecerea în revistă a diverselor mecanisme posibile pentru deshidratarea alcoolilor în fază gazoasă în prezenţă de alumină activată (Ipatieff, Adkins şi Watkins, Pines, Linden şi Hoozer) se redau rezultatele obţinute la studiul deshidratării catalitice a hexanolului-1, heptanolului-1 şi decanolului-1.

În vederea lămuririi mecanismului reacţiei, s-au folosit trei catalizatori specifici: alumină activată pură, alumină cu un conţinut de 6% silice şi un alumosilicat sintetic, în care conţinutul de silice este de 74,8%.

Urmărind variaţia consumurilor şi a compoziţiei olefinelor rezultate în funcţie de temperatura de reacţie şi a catalizatorului folosit, se poate admite că reacţia de deshidratare a alcoolilor are loc după două mecanisme distincte. Primul se bazează pe apariţia unui complex intermediar între oxidul de aluminiu şi alcoolul în cazul catalizatorului de alumină pură, iar cel de-al doilea, pe cea de formare a unui ion de carboniu, specific catalizatorului cu un conţinut mărit de silice.

Blouri, B., Laroche, M. şi Rumpf, P. Bull. Soc. Chim. France, nr. 2, febr. 1966, p. 505—511.

Hidrogenarea dimetiletinilcarbenolului pe catalizatori de paladiu pe suport

Sokolski, D. V. şi Gogol, N. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **166**, nr. 5, febr. 1966, p. 1 140—1 142.

Studii de cataliză omogenă. Complecşi de cupru — fenantrolină cu activitate catalitică în reacţia de oxidare a metanolului

Brackman, W. şi Gaasbeek, C. J. Rec. Trev. Chim., **85**, nr. 2, febr. 1966, p. 242—256.

CINETICĂ

Cinetica izomerizării hexenelor. Se studiază cinetica migrării dublei legături în seria hexenelor în fază lichidă, în prezenţa catalizatorilor de silicaţi de aluminiu, la 80—150°C, la 2-metil-1-pentenă, 2,3-dimetil-1-butenă-2-etil-1-butenă şi 1-hexenă. În condiţiile de lucru, 3,3-dimetil-1-butena nu se izomerizează. Se dau constantele de viteză pentru reacţiile reversibile şi energiile de activare pentru reacţia:

$$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

la 80°C , $k_1 = 68{,}4 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} , $k_2 = 14{,}7 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} .

$E_1 = 16{,}5$ kcal/mol , $E_2 = 18{,}05$ kcal/mol.

Feldblium, V. S., Basner, M. F., Dziuba, V. S. şi Ţailingold, T. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **166**, nr. 5, febr. 1966, p.1 147—1 150.

Oxidarea catalitică a metanului. A fost studiată oxidarea catalitică a metanului într-un reactor în domeniul de temperatură de 320—380°C şi presiunea de 1 atm, folosind drept catalizator paladiu depus pe alumină. Datele obţinute sînt corelate cu ajutorul unui model de viteză de reacţie Langmuir-Hinshelwood. Etapa determinată de viteză pare să fie reacţia la suprafaţă între metanul gazos şi oxigenul adsorbit, din care rezultă bioxid de carbon adsorbit şi apă adsorbită.

Mezaki, R. şi Watson, C. C. Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., **5**, nr. 1, ian. 1966, p. 62—65.

Cinetica oxidării metanolului la formaldehidă pe un catalizator oxidic. S-a studiat viteza de oxidare a metanolului la formaldehidă pe catalizatorul Fe_2O_3—MoO_3 în funcţie de concentraţia metanolului, a oxigenului, a formaldehidei şi a apei în amestecul de reacţie între limitele de temperatură cuprinse între 210 şi 290°C.

Vitezele de reacţie obţinute experimental s-au discutat pe baza mai multor modele cinetice, ajungîndu-se la concluzia că relaţiile deduse pe baza mecanismului de oxidoreducere pot exprima cel mai bine esenţa procesului. Ecuaţiile obţinute pot fi folosite pentru scopuri tehnologice.

Jírů, P., Tichý, J. şi Wichterowa, B. Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 2, febr. 1966, p. 674—688.

Cinetica şi mecanismul reacţiei catalitice de deshidratare a ciclohexanolului pe oxid de aluminiu. Cinetica reacţiei de deshidratare catalitică a ciclohexanolului a fost studiată atît cu metoda diferenţială, cît şi cu cea integrală, pe oxid de aluminiu în domeniul de temperatură 250—350°C şi de presiune de 1—9,5 atm. Analiza rezultatelor arată că viteza de reacţie descreşte cu presiunea, acest efect fiind cu atît mai puţin marcat cu cît temperatura este mai ridicată. Pe baza variaţiei vitezei de reacţie cu presiunea s-a stabilit că mecanismul reacţiei este de tipul «două centre». Acest mecanism a fost confirmat pe cale experimentală.

Entalpia-standard de adsorbţie a reactivilor este: 10,35 kcal/mol

pentru ciclohexanol, 9,30 kcal/mol pentru ciclohexenă şi 33,02 kcal/mol pentru apă. Valoarea energiei de activare este de circa 16 kcal/mol (13,59 kcal/mol din probe diferenţiale şi 17,91 kcal/mol din probe integrale).
Pe baza teoriei electronice a catalizei eterogene s-a dedus mecanismul posibil al reacţiei, în acord cu modelul cinetic de «două centre» verificat experimental.

Carrà, S., Santangelo, N. şi Fusi, A. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 3, mart. 1966, p. 229—236.

Cinetica reacţiei de alchilare a izopropilbenzenului cu propenă pe catalizatorul de silicat de aluminiu, la presiunea atmosferică. Pe baza calculelor termodinamice ale procesului de alchilare a diferiţilor alchilibenzeni cu propenă în fază gazoasă s-au determinat condiţiile în limitele cărora este judicios să se studieze cinetica acestei reacţii, şi anume la presiune atmosferică, la temperaturi ce nu depăşesc 500°K şi la un raport molar mărit de monoalchilbenzen faţă de olefină.
Reacţia de alchilare a izopropilbenzenului cu propenă a fost efectuată într-o instalaţie continuă, în prezenţă de silicat de aluminiu (40 cm^3), la temperaturile de 423, 453 şi 483°K, raportul molar izopropilbenzen: olefină fiind egal cu 3,5: 1. Viteza volumară a alchilbenzenului lichid a fost variată între 0,2 şi 1,0 volume pentru 1 volum de catalizator pe oră.
Pe baza experienţelor efectuate s-au calculat constantele de viteză aparente ale reacţiei de alchilare, stabilindu-se totodată ecuaţia cinetică pentru acest proces.

Kolesnikov, I. M. Pancenkov, G. M. şi Morozov, E. A. J. Prikl. Him., **39**, nr. 2, febr. 1966, p. 415—423.

Cinetica şi mecanismul de hidroliză a titanului tetravalent în soluţii clorhidrice. S-a studiat cinetica formării hidroxidului de titan în soluţii de acid clorhidric, cu o concentraţie de $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ pînă la $1{,}04 \cdot 10^{-2}$ moli/l $TiCl_4$, *p*H-ul cuprins între 1,28 şi 1,77 şi temperatura de 40,5—60°C. S-a stabilit că formarea hidroxidului de titan are loc în condiţii de instabilitate termodinamică, în soluţii suprasaturate în raport cu hidroxidul, suprasaturarea influenţînd în mod sensibil viteza procesului şi gradul de dispersie a hidroxidului de titan coloidal format. Viteza de formare a hidroxidului s-a determinat prin măsurarea densităţilor optice ale soluţiilor. Pe baza determinărilor s-a propus ecuaţia cinetică a trecerii formelor ionice ale titanului în hidroxid.

Bulatov, N. K. şi Mokruşin, S. G. J. Neorgan. Him., **11**, nr. 3, mart. 1966, p. 468—474.

Influenţa radiaţiilor ionizante şi a altor factori asupra vitezei proceselor topochimice de descompunere a diferiţilor compuşi anorganici. S-a constatat că radiaţiile ionizante şi compoziţia mediului gazos au influenţe variabile asupra vitezei de descompunere a hidroxizilor de magneziu şi de aluminiu faţă de cea a oxalaţilor de cupru şi nichel. Astfel, în cazul $Mg(OH)_2$ şi $Al(OH)_3$ există o perioadă de inducţie aparentă, şi aceste substanţe nu sînt sensibile la acţiunea de oxidoreducere a mediului gazos. De asemenea, γ- şi β-iradierea nu influenţează sensibil descompunerea termică a $Mg(OH)_2$ şi $Al(OH)_3$.
Oxalaţii de cupru şi de nichel manifestă o perioadă de inducţie remarcabilă şi sensibilitate la acţiunea mediului gazos. Pe baza datelor experimentale s-au tras concluzii generale asupra caracterului structural al acestor procese.

Gordeeva, N. A., Jabrova, G. M., Kadenaţi, B. M. şi Mihlin, V. E. Kinetika i Kataliz, 7, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 62—68.

Viteze şi echilibre în reacţia γ-butirolactonei cu alcooli. Sinteza 4-hidroxibutiraţilor

Brown, H. C. şi Keblys, K. A. J. Org. Chem., **31**, nr. 2, febr. 1966, p. 485—488.

Ecuaţia cinetică a reacţiei de polimerizare nestaţionară

Korotkov, A. A. şi Podolski, A. F. Visokomolekul. Soedin. **8**, nr. 2, febr. 1966, p. 332—339.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetări asupra reacţiei dintre anhidrida borică şi esteri ai acidului boric în prezenţă de dizolvanţi. Reacţia dintre anhidrida borică şi esteri ai acidului boric duce la formarea de poliboraţi organici.
S-a studiat solubilizarea anhidridei borice în esteri ai acidului boric, în prezenţă de dizolvanţi, urmărindu-se în mod special influenţa următorilor factori asupra fenomenului: raportul molar anhidridă borică/ester boric; raportul molar apă conţinută în sistem/ester boric; raportul între cantitatea de dizolvant folosită şi esterul boric; temperatura; timpul de reacţie.

Smai, F. şi Salvemini, A. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 2, febr. 1966, p. 114—119.

Oxalatofluoberilaţii alcalini şi comportarea acestora la încălzire. S-a stabilit, contrar unor cercetări anterioare, că prin descompunerea termică a oxalatofluoberilaţilor alcalini nu se formează carbonatofluo- şi oxofluoberilaţi, ci fluoberilaţi, oxalaţi şi oxid de beriliu, la 400°C, cu degajare de CO_2 şi CO. La temperaturi mai ridicate, se descompun şi oxalaţii, iar carbonatul rezultat reacţionează cu fluoberilatul, dînd fluorură alcalină şi oxid de beriliu. În cazul oxalatofluoberilatului de potasiu, la 500—800°C, se formează berilatul de potasiu.

Budzinski, H. şi Kolditz, L. Z. Anorg. Allgem. Chem., **432**, nr. 1—2, ian. 1966, p. 46—52.

Studiu spectrofotometric al formării de complecşi între fierul (III) şi acidul sulfosalicilic. Deşi acidul sulfosalicilic, datorită coloraţiei date cu fierul (III), este un reactiv bine cunoscut pentru determinarea colorimetrică a fierului (III), asupra compoziţiei complexului părerile sînt diferite. Ca urmare, s-a efectuat un studiu spectrofotometric asupra formării de complex între fierul (III) şi acidul sulfosalicilic, în domeniul de *p*H 1—8. S-a observat că maximul de absorbţie este la 510 mμ, independent de valoarea *p*H-ului pînă la *p*H = 2,5; cu cît *p*H creşte peste această valoare, maximul se deplasează spre lungimi de undă mai mici. S-a stabilit că în soluţii acide rezultă trei specii de complecşi: $Fe(Su)$, $Fe(Su)_2^{3-}$ şi $Fe(Su)_3^{6-}$, avînd constantele de stabilitate:

$$\frac{[Fe(Su)]}{[Fe^{3+}][Su^{3-}]} = 1{,}3 \cdot 10^{14}; \quad \frac{[Fe(Su)_2^{3-}]}{[Fe^{3+}][Su^{3-}]} = 2{,}14 \cdot 10^{24};$$

$$\frac{[Fe(Su)_3^{6-}]}{[Fe^{3+}][Su^{3-}]^3} = 1{,}25 \cdot 10^{33}$$

(Su reprezintă anionul acidului sulfosalicilic).
Rezultă că dacă *p*H-ul este potrivit la 3—4,5 (cînd maximul de absorbţie este 480—490 mμ), acidul sulfosalicilic poate fi folosit ca reactiv pentru determinarea fierului (III), chiar în prezenţă de fier (II).
Concentraţia optimă a fierului (III) este de 2—10 p.p.m.

Ogawa, K. şi Tobe, N. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 2, febr. 1966, p. 223—227.

Cercetări magnetice şi spectroscopice ale unor cianuri complexe polinucleare. După ce, pe baza datelor de teoria grupelor şi de mecanică cuantică, au fost stabilite proprietăţile magnetice şi spectrele ionilor de Fe(III), Co(II), Ni(II) şi Cu(II), precum şi ale ionilor respectivi hidrataţi, şi au fost cercetate spectrele de absorbţie ale anionilor complecşi $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_6]^{2-}$ şi $[Pt(CN)_4]^{2-}$, au fost studiate spectrele de reflexie şi proprietăţile magnetice ale cianurilor complexe polinucleare ale metalelor tranziţionale respective. S-a stabilit că, de obicei, cationii metalelor de tranziţie îşi menţin sistemele electronice. Structurile spectrelor şi proprietăţile magnetice sînt asemănătoare celor ale ionilor respectivi hidrataţi.
Pe baza datelor spectrale s-a putut dovedi, de asemenea, că cianurile duble de fier cunoscute, ca albastrul de Turnbull şi albastrul de Paris, au structuri şi compoziţii identice, fapt confirmat şi de cercetări magnetice.

Császár, J. şi Felvégi, A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **47/1**, 1966, p. 37—52.

Complecşii oxitetrafluorurii de xenon. Prin proprietăţile ei fizice şi chimice, oxitetrafluorura de xenon, $XeOF_4$, prezintă o asemănare accentuată cu fluorurile halogenilor. Este un lichid incolor, cu temperatura de solidificare de −46,2°C; are o conductibilitate electrică de $1{,}03 \cdot 10^{-5}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 24°C şi o constantă dielectrică de 24,6 la 24°C. Oxitetrafluorura de xenon formează o serie de compuşi de

adiție cu fluorurile alcaline mai grele, dintre care au fost izolate $CsF \cdot XeOF_4$, $3RbF \cdot 2XeOF_4$ și $3KF \cdot XeOF_4$. Cu pentafluorura de antimoniu se obține $XeOF_4 \cdot 2SbF_5$. Compușii noi sintetizați au fost studiați termogravimetric.

Seling, H. Inorg. Chem., 5, nr. 2, febr. 1966, p. 183—186.

Stereochimia combinațiilor antimoniului trivalent. Se prezintă date cristalochimice despre compușii simpli și complecși ai antimoniului trivalent, care au valența coordinativă 3, 4, 5 și, uneori, 6. Coordinația trigonal-piramidală este caracteristică halogenurilor cu conținut redus în halogen (unele oxihalogenuri) și sulfuri complexe. Cifra de coordinație 4 apare la majoritatea oxihalogenurilor, poliedrul de coordinație al antimoniului fiind intermediar între cel al $TeCl_4$ și piramida pătrată. Coordinația cuadrato-piramidală cu cinci legături apare la fluoruri cu conținut înalt de halogen și în unele sulfuri. Complecși hexacoordinați apar doar la halogenuri M_2SbX_6 și la oxidul dublu $Sb^{III}\ Sb^{V}O_4$.

Polînova, T. N. și Porai-Koșiț, M. A. J. Strukt. Him., 7, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 146—168.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obținerea telurului de înaltă puritate. Telurul comercial conține o serie de impurități, ca plumb, cupru, fier etc. Impuritățile principale se pot îndepărta prin distilare în vid și topire zonală. Prin distilare în vid se poate obține telur metalic cu un conținut de 10—30 p.p.m. metale grele. Topirea zonală permite coborîrea nivelului impurităților sub limita detectării spectrale. Îndepărtarea seleniului se poate face prin tratarea telurului topit cu hidrogen, însoțită de formarea hidrurii de seleniu. Rafinarea electrolitică a telurului din electroliți acizi dă în general rezultate inferioare față de distilarea în vid. Se dau rezultatele experimentale obținute în urma aplicării diferitelor procedee descrise.

* * * Can. Mining Met. Bull., 59, nr. 646, febr. 1966, p. 193—200.

Cu privire la proprietățile clormetoxi- și cloretoximonohidrosilanilor. Compușii metoxidiclorsilanul și dimetoxiclorsilanul obținuți pentru prima dată prin metanoliza parțială a triclorsilanului se formează la temperatura ambiantă în amestec cu etoxidiclorsilanul și dietoxiclorsilanul. Prezența simultană a acestor compuși în amestecuri a fost stabilită prin metode spectrale și cromatografice. Se prezintă date referitoare la spectrele Raman ale noilor compuși și se discută rezultatele obținute.

Kessler, G. și Kriegsmann, H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 342, nr. 1—2, ian. 1966, p. 63—74.

Obținerea carburii de siliciu prin descompunerea termică a vaporilor metilclorsilanilor. S-a studiat descompunerea termică a metildiclorsilanului (în intervalul de 900—1 800°C și a dimetildiclorsilanului (între 900 și 1 600°C), în vederea obținerii carburii de siliciu cubice (β-SiC). Prin descompunerea termică a CH_3SiHCl_2 în hidrogen, la 900—1 700°C, principalul produs al reacției este β-SiC (peste 99,5%). Folosind în aceleași condiții $(CH_3)_2SiCl_2$, alături de carbură de siliciu se obțin cantități considerabile de carbon. În ambele cazuri înlocuirea hidrogenului cu heliu favorizează depunerea carbonului.

Ivanova, L. M., Kazarian, G. A. și Pletiușkin, A. A. Neorgan. Materiali, 2, nr. 2, febr. 1966, p. 223—229.

Prepararea și proprietățile luminiscente ale bioxidului de zirconiu activat cu titan. Bioxidul de zirconiu monoclinic foarte pur, obținut din oxiclorura de zirconiu cristalină și activată cu 0,08% Ti^{4+}, expusă la acțiunea razelor catodice, dă o luminiscență albastră puternică, corespunzătoare liniei de 2 537 Å. Fosforii preparați pe bază de ZrO_2, care conțin 0,001 pînă la 10% mol titan, calcinați la 1 300°C, dau o luminiscență verzuie la 4 700 Å, cînd sînt excitați cu lumina cu lungimi de undă mai mici de 3 850 Å. Se arată modul de purificare a oxiclorurii de zirconiu și metoda de sintetizare a fosforilor. S-a constatat că intensitatea luminiscenței fosforilor depinde nu numai de conținutul de titan, ci și de alte impurități, în special de conținutul de fier.

Sarver, J. F. J. Electrochem. Soc., 113, nr. 2, febr. 1966, p. 124—128.

Conductibilitatea electrică a semiconductoarelor organice la presiune ridicată. Au fost cercetate conductibilitatea electrică și dependența de temperatură a unor semiconductoare organice la presiune ridicată. Ca semiconductoare s-au luat compuși aromatici policiclici (coronena, $C_{24}H_{12}$, quaterilena, $C_{40}H_{20}$, pentacena, $C_{22}H_{14}$, tetratiotetracena, $C_{18}H_8S_4$, α,α'-difenil-β-picrilhidrazil și violantrona A, $C_{34}H_{16}O_2$) și complecși de transfer de sarcină (complexul violantrenă-iod, $C_{34}H_{18}$-$2J_2$, și complexul perilenă-iod ($C_{20}H_{12}$-$3J_2$). S-a constatat că la o presiune de $1{,}6 \cdot 10^5$ kg/cm² conductibilitatea electrică a semiconductoarelor crește de 10^5—10^7 ori față de cea la presiunea atmosferică, iar seriile de goluri descresc la o cincime din valoarea lor obișnuită. Această remarcabilă creștere a conductibilității electrice, la comprimare, pare să rezulte din creșterea numărului de purtători de sarcină, n, în $\sigma = ne\mu$; acest increment este produs de diminuarea în seriile de goluri. Creșterea conductibilității electrice a semiconductoarelor este atribuită întrepătrunderii norilor electronilor π ai moleculelor aromatice adiacente.

Shirotani, I., Inokuchi, H. și Minomura, S. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, nr. 2, febr. 1966, p. 386—390.

Creșterea din soluții a monocristalelor de HgSe și unele proprietăți ale acestora

Cruceanu, E., Nistor, M. și Niculescu, D. Kristallografiia 11, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 305—310.

Studiul spectroscopic al proprietăților compușilor ce conțin gruparea SiH în silanii trisubstituiți

Kessler, G. și Kriegsman, H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 342, nr. 1—2, ian. 1966, p. 53—62.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Influența molibdenului asupra proceselor biochimice din plante și asupra calității producției. S-a stabilit experimental că prezența molibdenului mărește conținutul de clorofilă din plante și intensifică mersul fotosintezei. Prezența molibdenului micșorează conținutul de monozaharide și mărește cantitatea de dizaharide și amidon. Calitatea producției se îmbunătățește datorită creșterii cantității de proteine, hidrocarburi, carotină și acid ascorbic. De asemenea, molibdenul mărește activitatea fermenților proteolitici, dar nu are o influență sensibilă asupra activității catalazei și a peroxidazei.

Avdonin, N. S. și Arens, I. P. Agrohimiia, nr. 3, mart. 1966, p. 70—78.

Combaterea sclerotinei la floarea-soarelui. Cauza sclerotinei florii-soarelui este ciuperca *Sclerotinia libertiana*. În decursul experimentărilor efectuate s-a constatat în perioada 1960—1963 că prin tratarea solurilor cu superfosfat granulat, zgură fosfatică, cianamidă de calciu și var procentul contaminărilor este sensibil redus. Aceste îngrășăminte acționează alcalinizînd solurile, ceea ce influențează în mod negativ dezvoltarea dăunătorului.

Lukașevici, A. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, nr. 3, mart. 1966, p. 19—20.

Pierderi de azot legat în producția azotatului de amoniu cu adaos de var. S-au studiat pierderile de azot legat din producția azotatului de amoniu cu adaos de var, atît în prezența unor adaosuri minerale, cît și în absența acestora. Pierderile pot fi reduse considerabil prin adăugarea unor substanțe solubile în topitura de azotat de amoniu și care conțin în anionii lor sulf tetra- sau hexavalent (sulfat, bisulfat, persulfat, pirosulfat, sulfit etc.). Adăugarea acidului sulfuric ameliorează de asemenea pierderile; un efect favorabil au adaosurile de halogenuri ale metalelor din grupa a doua.

Novak, M. și Vosolsobe, J. Chem. Prûmysl, 16 (41), nr. 3, mart. 1966, p. 127—133.

Zincul, un îngrășământ neglijat. În lumina datelor noi se arată rolul zincului asupra creșterii plantelor, simptomele deficienței acestuia la diferite culturi, factorii care provoacă deficiența zincului în soluri, precum și posibilitățile și metodele de folosire a zincului ca microîngrășământ.

Pedersen, P. E. Agr. Chem., 21, nr. 1, ian. 1966, p. 26—29 și 96—97.

Folosirea azotatului de potasiu ca auxiliar în granularea îngrăşămintelor

Boylan, D. R. şi Johnson, R. T. J. Agr. Food. Chem. **14**, ian.-febr. 1966, p. 34—36.

RADIOCHIMIE

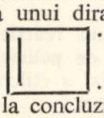
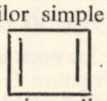
Sinteza radiochimică a sărurilor de fosfoniu şi arsoniu. Prin iradierea unui amestec de trifenilfosfină sau trifenilarsină şi arilhalogenuri cu raze gama (^{60}Co) se obţin săruri de tetraarilfosfoniu, respectiv tetrafenilarseniu, ultimele cu un randament de 10 ori mai mic decît primele Randamentul radiochimic nu este influenţat de conţinutul de oxigen al amestecului, iar valorile G (mol/100 eV) au un ordin de mărime caracteristic pentru reacţii care decurg într-o singură etapă. Faptul că randamentul în clorura de tetrafenilfosfoniu este maxim în cazul unui raport molar clorbenzen: trifenilfosfină de 96:4 pledează pentru un mecanism care are loc prin absorbţia energiei de către dizolvant (clorbenzen) şi captarea produselor de descompunere de către trifenilfosfină.

Drawe, H. şi Caspari, G. Angew. Chem., **78**, nr. 6, mart. 1966, p. 331—332.

Studiul polimerizării prin radiaţii a trioxanului în fază solidă

Urman, I. G., Slonim, I. I. şi Ermoleev, A. D. Visokomolekul. Soedin., **8**, nr. 2, febr. 1966, p. 251—256.

CHIMIE ORGANICĂ

Starea fundamentală a ciclobutadienei. Una dintre problemele cele mai interesante în legătură cu ciclobutadiena o constituie natura stării ei fundamentale. Conform teoriei orbitalilor moleculari şi a aplicării regulii lui Hund, ciclobutadiena este în stare fundamentală un triplet, avînd structura unui diradical, cu doi electroni necuplaţi cu spini paraleli:  Cu toate acestea, calcule ulterioare au dus la concluzie diferită, atribuind ciclobutadienei o structură rectangulară, cu alternarea legăturilor simple şi duble, fiind în stare fundamentală un singlet:  .

Singura experienţă practică care să confirme prima dintre cele două structuri amintite este reacţia dintre 3,4-diclortetrametilciclobutenă şi vapori de sodiu şi de potasiu, la 250°C, pe baza căreia Skell şi Peterson deduc că ciclobutadiena este în stare fundamentală un triplet.

Punînd la îndoială valabilitatea acestei concluzii, prin faptul că nu s-a ţinut seama de condiţiile în care are loc această reacţie, se aduc dovezi experimentale care arată că ciclobutadiena în stare fundamentală este un singlet. Reacţionînd la 0°C cu ionul de ceriu tetravalent, complexul ciclobutadienei cu tricarbonilul de fier pune în libertate ciclobutadiena, care reacţionează mai departe stereospecific, fie ca o dienă, în reacţia cu dimetilmaleat sau dimetilfumarat, fie ca o dienofilă, în reacţia cu ciclopentadiena, ceea ce denotă o stare fundamentală de singlet.

Watts, L., Fitzpatrick, J. D. şi Pettit, R. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 3, febr. 1966, p. 623—624.

Sinteza catalitică a cetonelor din seria piridinei. O serie de alchilpiridilcetone şi derivaţii lor pot fi folosite ca medicamente cu acţiune antituberculoasă şi anticonvulsivă. Deoarece cetonele din seria piridinei nu pot fi obţinute pe baza reacţiei Friedel-Crafts, sinteza lor catalitică, în fază eterogenă, pe oxizii şi carbonaţii metalelor din grupele I, II şi IV ale sistemului periodic, din acizii piridincarboxilici prezintă un deosebit interes.

Folosind drept materie primă esterii etilici ai acizilor nicotinic şi izonicotinic şi o serie de acizi alifatici (acetic, propionic, butiric) s-au obţinut cu randamente bune, pe catalizatorul de $ZrO_2—Al_2O_3$ (25% ZrO_2), în cazul acidului acetic, şi de ZrO_2 în celelalte cazuri, acetil-, propionil- şi butirilpiridinele respective. Raportul molar optim acid: ester este de 4:1, iar temperatura de reacţie de 450—460°C.

Analiza produselor de reacţie s-a făcut prin cromatografie gaz-lichid şi analiză spectrală IR. În produsul de reacţie s-a putut identifica, în afara cetonelor heterociclice, cetona alifatică respectivă şi piridina, pentru formarea cărora se redau reacţiile respective.

Iakerson, V. I., Lafer, L. I. şi Rubinstein, A. M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 2, febr. 1966, p. 314—321.

Aminarea radicalică a olefinelor cu acid hidroxilaminosulfonic şi hidroxilamină. Stereochimia aminoclorurării. O serie de noi sinteze realizate cu sistemele redox *N*-clor-amine — săruri de metale reducătoare şi care au toate caracteristicile unor reacţii radicalice de oxidoreducere, la care un rol esenţial îl are formarea de amino-radicali care iniţiază procesul oxidoreducător, a dus la studierea altor procese analoge acestor sisteme redox.

Se descriu sinteza unor α-aminoclorderivaţi prin adiţia unei grupe amino şi a unui atom de clor la dubla legătură a unor olefine, precum şi posibilitatea obţinerii unor α-aminoazide prin adiţia unei grupe amino şi a unei grupe azido la o dublă legătură olefinică. Aceste sinteze sînt realizate pe bază de acid hidroxilaminosulfonic sau de hidroxilamină (clorhidrat).

Se discută stereochimia aminoclorurării în cazul ciclohexenei. Ca sinteze realizate sînt descrise: aminoclorurarea ciclohexenei (cu acid hidroxilaminosulfuric şi cu hidroxilamină), a stirenului (după ambele metode), a α-metilstirenului (cu acid hidroxilaminosulfuric), a hexenei-1 (după ambele metode), a trimetiletilenei (cu hidroxilamină), precum şi aminoazidarea stirenului.

Minisci, F., Galli, R. şi Cecere, M. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 2, febr. 1966, p. 132—136.

Izomerizarea α- şi *cis*- sau *trans*-γ-metalilalcoolilor, catalizată de acizi. S-au determinat vitezele reacţiilor de izomerizare a alcoolilor *cis*- şi *trans*-crotilici şi a alcoolului α-metilalilic, catalizate de acizi, cît şi pierderea activităţii optice a ultimului compus într-o soluţie de apă — dioxan, interpretîndu-se rezultatele în sensul unui mecanism prin ioni de carboniu. Se arată că configuraţiile geometrice ale cationilor butenil *cis*- şi *trans*- se păstrează în timpul acestor reacţii.

În continuare s-au identificat şi caracterizat cinci eteri butenilici (*cis* şi *trans*), inclusiv meso- şi dl-diastereoizomerii di-α-metilalileterului.

În partea experimentală se descriu detaliat metodele analitice şi de calcul folosite.

Young, W. G. şi Franklin, J. S. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 4, febr. 1966, p. 785—790.

Sinteza *L*-prolinei şi *N*-metil-*L*-prolinei din acid *L*-glutamic. Metoda nouă de sinteză a *L*-prolinei (acidul pirolidin-α-carboxilic) şi *N*-metil-*L*-prolinei (acidul higric) se bazează pe transformarea acidului *L*-glutamic în dimetilglutamatul şi, mai departe, în metilpiroglutamatul corespunzător prin încălzirea esterului dimetilic la 150°C şi presiune scăzută (12 mm col. Hg). Prin reducerea metil-*L*-piroglutamatului cu hidrura de litiu şi aluminiu, în mediu de tetrahidrofuran, se obţine, cu randamente bune (62%), *L*-prolinolul, care se oxidează la *L*-prolină cu acid cromic în mediu de acid sulfuric. Randamentul global al sintezei este de 15% faţă de acidul *L*-glutamic, fără să se înregistreze o racemizare sensibilă în cursul acestor transformări.

Dacă înainte de faza de oxidare *L*-prolinolul se formilează cu cloral, iar *N*-formilderivatul astfel obţinut se reduce cu hidrura de litiu şi aluminiu, se obţine 1-metil-2-hidroximetilpirolidina, care se poate oxida după metoda aplicată la *L*-prolină, la acidul *L*-higric (randament 25% faţă de acidul glutamic).

Buyle, R. Chem. Ind. (London), nr. 9, febr. 1966, p. 380—381.

Adiţia halogenurilor de alchilgermaniu la unele sisteme conjugate. Adiţia halogenurilor de alchilgermaniu în poziţia 1,2 la sistemele conjugate ale cetonelor, esterilor şi nitrililor α-etilenici are loc cu formare de aducţi liniari; grupa germil — $R_2(X)$ Ge — este întotdeauna legată de carbonul olefinic terminal. Din contră, adiţia la diene conjugate, ca 1,3-butadiena şi 2,3-dimetil-1,3-butadiena, are loc în poziţia 1,4. Acelaşi tip de adiţie are loc la reacţia trietilgermaniului cu 1,3-butadienă în prezenţă de acid cloroplatinic. Prin cromatografie de gaze preparativă se pot separa izomerii *cis-trans* ai $(C_2H_5)_3GeCH_2—CH=CH—CH_3$.

Satgé, J., Massol, M. şi Lesbre, M. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 3, mart. 1966, p. 241—253.

O nouă metodă de sinteză a halogenurilor de arilgermaniu.
Mironov, V. F. şi Fedotov, N. S. J. Obsc. Him., **36**, nr. 3, mart. 1966, p. 556—560.

Asimetria moleculară a olefinelor. V. Rezoluţia *cis*,- *trans*-1,5-ciclooctadienei
Cope, A. C., Hecht, J. K., Johnson, H. W. jr., Keller, H. şi Winkler, H. J. S. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 4, febr. 1966, p. 761—763.

Reacţia dintre oxidul de etilenă şi acidul oleic
Stockburger, G. I. şi Brandner, J. D. J. Am. Oil Chem. Soc., **43**, nr. 1, ian. 1966, p. 6—10.

PETROCHIMIE

Influenţa naturii cationului asupra activităţii catalitice a zeoliţilor Y în reacţia de alchilare a benzenului cu propilenă. La alchilarea benzenului cu propilenă, la presiune normală, la 250°C, cu viteze de alimentare 10,2 mol/l.h şi la raport molar benzen: propilenă de 2,5:1 activitatea catalitică a zeoliţilor Y în formă cationică variază în seria:

$$BaY < SrY < CaY \sim CdY \sim MgY$$

aproximativ proporţional cu raza ionică a cationului respectiv. Lucrînd cu CaY, cu raport $SiO_2 : Al_2O_3$ de 4,2 şi cu suprafaţă specifică 600 m^2/g, se obţin conversii în cumen de 32,8%. Activitatea catalitică creşte la înlocuirea Na^+ cu Ca^{2+}. Toţi catalizatorii zeolitici, cu excepţia BaY, dau randamente de 2—3,5 ori mai mari decît catalizatorii amorfi alumosilicici de cracare.
Minacev, H. M., Isakov, I. I. şi Garanin, V. I. Neftehimiia, **6**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 53—57.

Identificarea cîtorva produse secundare de la sinteza industrială a izoprenului. Din produsele cracării catalitice a 4,4-dimetil-1,3-dioxanului, după distilarea izoprenului şi izobutilenei, se izolează, prin rectificare pe circa 40 talere teoretice, fracţiuni înguste în care, prin cromatografie de gaz preparativă şi spectrofotometrie în infraroşu, se pun în evidenţă 2-metil-1,3-pentadiena (p. f. = 76°C/765 mm col. Hg), *trans*-3-metil-1,3-pentadiena (p. f. = 76,8°C/754 mm col. Hg), *cis*-3-metil-1,3-pentadiena (p. f. = 76,2°C/753 mm col. Hg), 2,4,4-trimetil-1-pentena (p. f. = 101°C/764 mm col. Hg), 2,3,3-trimetil-1-pentena (p.f. = 107,6°C/752 mm col. Hg) şi izobutanol. Aceste produse rezultă din cracarea unor dioxani, formaţi prin reacţia unor impurităţi din izobutilenă (1-pentenă, 2-pentenă) cu formaldehida şi prin dimerizarea izobutilenei.
Evdokimova, S. P., Nemţov, M. S. şi Isakova, N. A. Neftehimiia, **6**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 75—79.

Sinteza izoprenului din propilenă. Acţiunea izomerizatoare a HBr la cracarea olefinelor
Grigorovici, V. A., Luţenko, S. V. şi Tiuraeva, I. I. Neftehimiia, **6**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 67—70.

Produsele oxidării diizobutilenei
Anţus, L. I. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **166**, nr. 4, febr. 1966, p. 857—860.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Hidrogenarea catalitică omogenă a aldehidelor cu catalizatori de carbonil de rodiu. Catalizatorii pe bază de rodiu sînt foarte activi în oxosinteză, dînd randamente înalte în alcooli. La 170—200°C, cu gaz de sinteză ($CO + H_2 = 1:1$), la presiuni iniţiale de 230—240 at, şi în prezenţă de 0,1—0,4 mg atom Rh pe mol reactant (ca $RhCl_3 . 3H_2O$), se obţin, pornind de la *n*-heptenă-(1) şi ciclohexenă, randamente de 73—89%, în alcooli; aldehide, ca aldehida propionică, aldehida butinică şi aldehida benzoică, sînt reduse la alcoolii corespunzători, cu randament de 50—80%. Deoarece reacţia are loc numai la presiuni parţiale înalte ale oxidului de carbon, iar produsele de reacţie sînt colorate de complecşi solubili ai rodiului, se consideră că drept catalizatori servesc carbonilii de rodiu.
Balint, H. şi Marko, L. Chem. Ber., **99**, nr. 3, mart. 1966, p. 1 086—1 088.

Influenţa presiunii parţiale a oxidului de carbon asupra distribuţiei izomerice a produselor de hidroformilare a olefinelor. Presiunea parţială a oxidului de carbon influenţează compoziţia izomerică a aldehidelor formate la hidroformilarea olefinelor. În cazul propilenei, în prezenţa octacarbonilului de cobalt (1% gr), la 110°C şi 80 at presiune de hidrogen, procentul de izomer liniar (aldehidă butirică) trece de la 61,7 la 81,4%, la creşterea presiunii oxidului de carbon de la 2,5 la 90 at. În mod asemănător, izomerizarea substratului olefinic depinde de presiunea parţială a oxidului de carbon. Se presupune formarea a două specii catalitice diferite, a căror concentraţie depinde de presiunea oxidului de carbon.
Piacenti, F., Pino, P., Lazzaroni, R. şi Bianchi, M. J. Chem. Soc., C, nr. 5, mart. 1966, p. 488—492.

Aplicaţii industriale ale sitelor moleculare
Burnett, R. W. şi Turnbull, W. T. Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 4, apr. 1966, p. 261—262.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Copolimerizarea etilenei şi propilenei în mediu de propilenă lichidă. Se execută copolimerizarea etilenei cu propilena în prezenţa triacetilacetonatului de vanadiu şi clorurii de diizobutilaluminiu (raport atomic Al/V de la 4:1 la 20:1), la temperaturi cuprinse între −20 şi + 50°C, în mediu de propilenă lichidă. Conţinutul de etilenă în faza lichidă variază între 4 şi 15% mol; în egală măsură, conţinutul de propilenă în copolimer scade de la 50 la 23% mol.
Se dau proprietăţile fizico-mecanice ale vulcanizatelor obţinute din aceşti copolimeri.
Seidov, N. M., Dalin, M. A. şi Abasov, A. I. Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **166**, nr. 6, febr. 1966, p. 1 376 — 1 377.

Mecanismul reacţiei olefinelor cu catalizatorii complecşi ai procesului de polimerizare. Polimerizarea olefinelor inferioare, în special a etilenei, în prezenţa a două sisteme catalitice asemănătoare:

$(C_5H_5)_2Ti(CH_3)Cl \cdot Al(CH_3)Cl_2$ şi $Cl_3Ti(CH_3) \cdot Al(CH_3)Cl_2$

are loc după acelaşi mecanism, intercalarea olefinei realizîndu-se la legătura Ti-C. Studiul cinetic al polimerizării în prezenţa soluţiilor de $(C_5H_5)_2TiCl_2 . AlR_2Cl$ a arătat că activitatea catalitică se datoreşte produsului de disociere a complexului, şi anume ionului pozitiv $(C_5H_5)_2Ti^+(CH_3)$, viteza polimerizării fiind proporţională cu rădăcina pătrată a concentraţiei complexului catalitic, ceea ce a fost confirmat prin electrodializa soluţiilor de catalizator în timpul procesului de polimerizare.
O dovadă suplimentară a mecanismului ionic al polimerizării olefinelor în prezenţa sistemelor catalitice amintite o constituie faptul că, în mediul de dizolvanţi în care conductibilitatea soluţiilor creşte, viteza de polimerizare creşte în aceeaşi măsură. Diferenţa dintre cele două sisteme catalitice discutate este numai cantitativă, nu şi calitativă.
Diacikovski, F. S., Şilova, A. K. şi Şilov, A. E. Vîsokomol. Soedin., **8**, nr. 2, febr. 1966, p. 308—311.

Copolimerizarea propenoxidului şi tetrahidrofuranului pe catalizatori organometalici. Se redau rezultatele obţinute la copolimerizarea propenoxidului şi tetrahidrofuranului în prezenţă de $Al(C_2H_5)_3—H_2O$ sau $Zn(C_2H_5)_2—H_2O$.
Polimerizările au fost efectuate în fiole de sticlă, în atmosferă de argon, iar catalizatorii au fost introduşi sub formă de soluţii în toluen. Determinarea maselor moleculare ale copolimerilor obţinuţi s-a efectuat prin metoda viscozimetrică, iar compoziţia lor prin analiza spectrală în IR, tetrahidrofuranul prezentînd un maximum de absorbţie la 2 800 cm^{-1}, iar propenoxidul la 1 340 cm^{-1}.
Calculul constantelor de copolimerizare după ecuaţia lui Mayo şi Lewis a arătat că acestea prezintă valori similare, indiferent de sistemul catalitic folosit (trietilaluminiu — apă sau dietilzinc-apă), ceea ce justifică presupunerea că ambele sisteme acţionează după acelaşi mecanism.
În cazul folosirii sistemului dietilzinc — apă, copolimerii se caracterizează prin valori mai mari pentru $|\eta|$, care descresc în cazul măririi concentraţiei catalizatorului.

Temperatura optimă a procesului de copolimerizare a acestor doi monomeri este de 0°C, în cazul trietilaluminiului, şi 50°C, în cazul dietilzincului.

Kurenghina, T. N., Alferova, L. V. şi Kropacev, V. A. Vîsokomol. Soedin., 8, nr. 2, febr. 1966, p. 293—296.

Interacţiunile în sistemul de polimerizare izopren-dizolvant-bromură de aluminiu. S-a studiat polimerizarea izoprenului în soluţii de benzen şi toluen, folosind drept catalizator bromura de aluminiu. Măsurătorile de conductibilitate electrică şi spectrele în UV au arătat că în timpul polimerizării, în urma reacţiei dintre monomer şi catalizator, iau naştere ioni liberi. Cationii formaţi sînt probabil complecşi solvataţi care conţin monomer şi dizolvant. Se descriu metoda de lucru şi aparatura folosită şi se discută rezultatele experimentale

Matyska, B., Švestka, M. şi Mach, K. Collection Czech. Chem. Commun., 31, nr. 2, febr. 1966, p. 659—763.

Polimeri cu un grad avansat de nesaturare. 13. Dietinilarene polinucleare necondensate

Kotliarevski, I. L., Şvarţberg, M. S., Vasilevski, S. F. şi Andrievski, V. N. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 2, febr. 1966, p. 302—308.

Influenţa atacticităţii şi a cristalizării asupra proprietăţilor dinamice şi mecanice ale polipropilenei

Šimek, I. şi Šmid, J. Chem. Zvesti, 20, nr. 1, ian. 1966, p. 43—54.

MEDICAMENTE

Sinteza acizilor barbiturici 5,5-disubstituiţi. Se descrie sinteza unei serii de acizi barbiturici 5,5-disubstituiţi pe baza reacţiei dintre acidul 5-monosubstituit şi nitroetilenă. Pe această cale s-au obţinut acidul 5-benzil-5-(2′-nitroetil)barbituric din acidul benzilbarbituric şi nitroetilenă, în prezenţă de cantităţi mici de trietilamină, în mediu de metanol, acidul 5-*p*-metoxibenzil-5-(2′-nitroetil)barbituric şi acidul 5-2(2′-nitro-1′-feniletil)-5-(2′-nitroetil)barbituric după acelaşi procedeu. Acizii barbiturici 5-monosubstituiţi au fost preparaţi după metoda cunoscută din acid barbituric şi benzaldehidă, iar acidul 5-benzilidenbarbituric astfel obţinut a fost redus în prezenţă de nichel Raney sau de paladiu, în loc de zinc, pentru mărirea randamentului în acid 5-benzilbarbituric. Acizii barbiturici 5,5-disubstituiţi, sintetizaţi pe această cale, a căror structură a fost confirmată prin analiza spectrală IR, posedă proprietăţi antiepileptice evidente, spre deosebire de derivaţii 5-monosubstituiţi, care sînt inactivi.

Djumagheldîeva, N., Konkova, V. A. şi Verhodanova, N. J. Prikl. Him., 39, nr. 2, febr. 1966, p. 483—486.

Citostatice potenţiale. 6. Configuraţia şi derivaţi ai 1-metilamino-1-dezoxizaharoalcoolilor din aldohexoze şi aldopentoze. Prin hidrogenarea unor aldohexoze şi aldopentoze (*D*-glucoză, *D*-manoză, *D*-galactoză, *D*-riboză, *D*- şi *L*-arabinoză etc.) în metanol, la 140 at şi 50°C, cu catalizatori de nichel Raney, în prezenţă de metilamină, se obţin 1-metilamino-1-dezoxizaharo-alcooli, cu configuraţie analogă aldozelor iniţiale. Prin adiţie la fenil- sau 4 bis-(2-cloretil)-amino-fenilizocianat, respectiv 4-bromfenil- şi 4 bis-(2-cloretil)-amino-fenilizotiocianat se obţin derivaţi de uree şi tiouree, ca caracter de citostatice potenţiale.

Dorn, H., Welfle, H. şi Liebig, R. Chem. Ber., 99, nr. 3, mart. 1966, p. 812—822.

Sinteza unor alilamino-2-tiazoli, substanţe cu activitate citostatică

Gagiu, F., Csavassy, Gh. şi Valău, G. Bull. Soc., Chim. France, nr. 2, febr. 1966, p. 686—689.

Analogi ai vitaminei A. II. Sinteza 4-tiavitaminei A

Bass, J. L., Davies-Fidder, A., Viser, F. R. şi Huisman, H. O. Tetrahedron, 22, nr. 1, ian. 1966, p. 265—276.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Izocianaţi şi compuşi epoxidici ca materii prime hidrofobe pentru obţinerea agenţilor activi de suprafaţă. Se descrie reacţia izocianaţilor C_8—C_{18} cu alcoolii polihidroxilici (zaharuri, pentaeritrită) pentru obţinerea unor uretani cu proprietăţi tensioactive (de exemplu compusul 1 mol zaharoză: 1 mol *n*-dodecilizocianat, p.t. = 96°C, concentraţie micelară critică 0,2 g/l, tensiune superficială la 20°C, 37 dyne/cm, asemănător cu sulfatul de dodecil) şi cu acizi aminocarboxilici sau aminosulfonici (sulfanilat de sodiu — dodecilizocianat etc.). Compuşii epoxidici superiori (de la α-olefine superioare) reacţionează mai greu cu alcoolii, dar mai uşor cu aminele, dînd de asemenea substanţe tensioactive.

Ulsperger, E. Tenside 3, nr. 1, ian. 1966, p. 1—6.

Metodă prin generare de spumă pentru evaluarea biodegradabilităţii. Se descrie o metodă bazată pe mecanizarea unui test de laborator pentru capacitatea de spumare, adoptată la determinarea biodegradabilităţii, prin standardizarea energiei introduse, a temperaturii şi a altor parametri. Metoda este potrivită pentru materiale organice provocînd spumare la concentraţii de 0,2—30 mg/l; ea este adaptabilă la testele de biodegradaie River Dieaway şi Shake Flask Culture, în domenii de concentraţie asemănătoare celor de poluare a apelor, pentru agenţi activi de suprafaţă.

Bacon, L. R. J. Amer. Oil Chem. Soc., 43, nr. 1, ian. 1966, p. 18—25.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Poliesteri heterocatenari. LXII. Poliarilaţi pe bază de acizi difenildicarboxilici. Poliarilaţii obţinuţi pe baza unor fenoli dihidroxilici şi acizi dicarboxilici, ca acidul izo- sau tereftalic, manifestă unele calităţi, ca de exemplu o bună rezistenţă mecanică, proprietăţi dielectrice excelente şi o temperatură de înmuiere înaltă. Ei prezintă însă inconvenientul de a avea punctele de înmuiere şi de descompunere termică foarte apropiate, ceea ce îngreuiază prelucrarea lor. Pentru a obţine polimeri cu o stabilitate termică mărită, s-au sintetizat o serie de noi poliarilaţi omogeni şi micşti, folosindu-se, în locul acizilor monofenildicarboxilici, acizii 4,4′- şi 2,2′-difenildicarboxilici. Prin policondensarea acestora cu diferiţi fenoli dihidroxilici (dian, fenolftaleină, anilida fenolftaleinei, xilenolftaleină etc.) s-au obţinut poliesteri cu o stabilitate termică superioară şi cu aceeaşi solubilitate în dizolvanţi organici obişnuiţi, ca şi poliarilaţii pe bază de acid tereftalic sau izoftalic. Din acest motiv, ei sînt adecvaţi pentru obţinerea din soluţie a unor pelicule şi fibre de bună calitate, care nu suferă nici o schimbare pînă la 290°C.

Vinogradova, S. V., Salazkin, S. N. şi Korşak, V. V. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Him., nr. 2, febr. 1966, p. 308—314.

Studii în domeniul combinaţiilor O-, S- şi N-vinilice. IV. Sinteza şi polimerizarea formaldehid-S-vinilmercaptalilor. Substanţele macromoleculare care conţin sulf bivalent prezintă un deosebit interes teoretic şi practic. Dintre acestea, compuşii poli-S-vinilici cît şi copolimerii lor prezintă proprietăţi protectoare contra radiaţiilor ionizante. Pornind de la β-hidroxietilmercaptalii respectivi s-au obţinut, prin deshidratare, formaldehid-S-mercaptali, care au fost supuşi unui proces de polimerizare radicalică şi cationică. În cazul polimerizării radicalice a servit drept iniţiator azoizobutironitrilul, iar în cazul celei cationice, eteratul trifluorurii de bor. Prin polimerizarea radicalică s-au obţinut polimeri cu un grad de polimerizare redus (100—120), care, în limite mari, este independent de concentraţia iniţiatorului, ceea ce se explică printr-o reacţie de transfer a grupelor $-S-CH_2-S-$ cu radicalii macromoleculari în creştere. Peroxizii de acil nu au putut fi folosiţi drept iniţiatori radicalici în acest proces, deoarece grupa mercaptalică condiţionează o descompunere a peroxizilor, cu formare — în cazul peroxidului de dibenzoil — de acid benzoic şi benzoximercaptali.
În cazul polimerizării cationice s-au obţinut numai oligomeri.

Gollmer, K. D., Müller, F. H. şi Ringsdorf, H. Makromol. Chem., 92, mart. 1966, p. 122—136.

Studiul filmelor orientate de polietilentereftalat prin rezonanţă magnetică nucleară

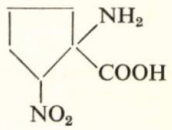
Kazarin, L. G. şi Urman, I. G. J. Strukt. Him., 7, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 54—59.

Studiul modificărilor structurale la poliundecanamide, prin măsurarea sorbţiei de vapori de apă

Samcenko, Z. A. şi Nekriaci, E. F. Ukr. Him. J., 32, nr. 2, febr. 1966, p. 164—166.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Acid 1-amino-2-nitrociclopentancarboxilic, un nou nitroderivat natural. Din filtratele culturilor de *Aspergillus wentii* se izolează, prin extracție cu schimbători de ioni sulfonici și punere în libertate cu hidroxid de amoniu, acidul 1-amino-2-nitrociclopentancarboxilic (I):



(I)

După analiză chimică și spectru în ultraviolet, acest compus s-a dovedit a fi identic cu produsul de sinteză [de la acid ciclopenten-1-carboxilic, prin reacție cu N_2O_4, în prezență de iod și trecerea iod-nitroacidului obținut în (I) cu amoniac]. Substanța are acțiune de regulator de creștere, cu modificări în morfologia frunzelor și florilor.

Burrows, B. F. și Turner, W. B. J. Chem. Soc., C, nr. 3, febr. 1966, p. 255—260.

Reacția dintre esterii acidului fosforic și aminele alifatice superioare. Se descrie sinteza unor dialchilfosfați de amoniu *N*-substituiți din amine alifatice superioare și esteri ai acidului fosforic care conțin cel puțin o grupă metoxi, la 80—100°C, timp de 8—10 ore, în mediu de benzen absolut. Pe această cale au fost obținuți și caracterizați un număr de 16 fosfați de amoniu, printre care se descrie detaliat sinteza dimetilfosfatului de *N*-metil-*N*-octadecilamoniu, a metilpropilfosfatului de *N*-trimetil-*N*-octadecilamoniu și a *bis*-(metiletilfosfatului) de *N*,*N*′-dimetil-*N*-octadeciltrimetilendiamoniu.
În comparație cu dialchiltiofosfații de amoniu sintetizați anterior, derivații acidului fosforic descriși se caracterizează printr-o acțiune bactericidă de 2—3 ori mai pronunțată, pe cînd activitatea lor fungicidă este de 2—3 ori mai slabă decît cea a derivaților acidului tiofosforic.

Melnikov, N. N., Haskin, B. A. și Elepina, L. T. J. Obsc. Him., **36**, nr. 3, mart. 1966, p. 453—457.

Compuși cuaternari de amoniu. Derivați de (+)-limonen: compuși cuaternari de amoniu care întîrzie creșterea plantelor. Se sintetizează, printr-o succesiune de reacții plecînd de la limonenoxid, prin intermediul 2-dimetilamino-$\Delta^{8(9)}$-*p*-menten-1-olului, al *trans*-2-piperidil-$\Delta^{8(9)}$-*p*-menten-1-olului și 2-dimetilamino-1-*p*-mentanolului, un număr de 10 compuși cuaternari de amoniu (derivați de *trans*-*p*-ment-8-en-lol și *trans*-1-*p*-mentanol, substituiți în poziția 2 cu grupe metilamino substituite), cu înaltă activitate de întîrziere a creșterii plantelor. Alți 34 derivați diverși de limonen prezintă o activitate redusă.

Newhall, W. F. și Pieringer, A. P. J. Agr. Food Chem., **14**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 23—27.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografia în strat subțire a sărurilor de piriliu pe sulfat de calciu. Metoda propusă pentru determinarea sărurilor de piriliu prin cromatografie în strat subțire de sulfat de calciu este simplă, eficace și rapidă, permițînd identificarea, într-un interval de 20—30 min, a diferitelor amestecuri de substanțe.
Dintre amestecurile de dizolvanți încercate pentru acest procedeu, cele mai bune rezultate au fost obținute cu un amestec benzen: cloroform, în proporție de 7: 8, care poate fi folosit pentru separarea sărurilor de piriliu de diferite structuri.
Se descriu atît tehnica de obținere a plăcilor de cromatografie, cît și developarea lor.
Pe baza acestei metode s-a studiat comportarea a 50 de săruri de piriliu de diferite structuri, mai ales a unor perclorați de piriliu, determinîndu-se valoarea R_f pentru fiecare din ele.

Jdanov, I. A., Dorofeenko, G. N. și Zelenskaia, S. V. J. Obsc. Him., **36**, nr. 2, febr. 1966, p. 210—213.

Dozarea malationului prin oxidare cu cloramină T. Se elaborează o metodă rapidă titrimetrică de dozare a malationului prin oxidarea cu cloramină T a soluției alcoolice neutralizate (după refluxarea cu KOH) și dozarea iodometrică a excesului de cloramină T; se consideră că 16 echivalenți de cloramină T reacționează cu 1 mol de malation.

Lakshminarayana, V. J. Agr. Food Chem., **14**, nr. 1, ian.-febr., 1966, p. 55—56.

Determinarea potențiometrică a unor microcantități de cloruri din ape. Pentru determinarea cantităților mici de cloruri din apă poate fi folosită o celulă de electroliză cu doi electrozi argint/clorură de argint, dintre care unul se găsește cufundat în soluția-etalon liberă de cloruri, iar celălalt este spălat în permanență de un curent de soluție analizată. Conținutul de cloruri al apei se calculează în funcție de variația forței electromotoare a electrolitului analizat. Se dă schema celulei.

Aleskovski, V. B., Bardin, V. V. și Bîstriţki, A. L. Zavodsk. Labor., **32**, nr. 2, febr. 1966, p. 148—149.

Extracția cu dizolvanți și determinarea absorbțiometrică a fierului cu 2-mercaptopiridin-1-oxid. Fierul bivalent și trivalent se poate extrage total dintr-o soluție de acid sulfuric 1 *M* cu o soluție de 2-mercaptopiridin-1-oxid (tionă) 0,02 *M*. Se determină apoi densitatea optică a soluției la o lungime de undă de 550 mμ și se compară cu densitatea unei soluții-etalon de tionă. Singurul element care dă interferență este cuprul bivalent. Sensibilitatea metodei este de ordinul a 0,02 $\mu g \cdot cm^{-2}$.

Dalziel, J. A. W. și Thompson, M. Analyst, **91**, nr. 2, febr. 1966, p. 98—101.

Reacția acidului picric cu epoxizii.
I. **Metoda colorimetrică.** Acidul picric dă cu compușii epoxidici o reacție de culoare care nu este cantitativă, dar concentrația de produs fiind proporțională cu concentrația inițială și urmărind legea lui Beer poate fi utilizată drept determinare cantitativă. Variabilele de reacție (dizolvant — 80 p., eter etilic — 20 p. etanol 95%, temperatura ambiantă, *p*H etc.) sînt studiate pe mono- și diepoxistearat de metil și ulei de bumbac epoxidat, aplicabilitatea generală fiind arătată pe epoxistearat de butil, stiren-oxid, propilenoxizi 3-substituiți și polimeri epoxidici comerciali.

Fiorite, J. A., Bentz, A. și Sims, R. J. J. Amer. Oil Chem. Soc., **43**, nr. 1, ian. 1966, p. 37.

Determinarea polarografică a indiului. A fost pusă la punct o metodă polarografică pentru determinarea indiului în minereuri și subprodusele din metalurgia zincului, plumbului și a cuprului. După separarea elementelor ce deranjează efectuarea determinării (arsen, staniu, seleniu, telur, antimoniu, cupru, plumb, fier, cadmiu și siliciu), care se realizează prin metodele cunoscute, se extrage indiul mai întîi cu eter dintr-o soluție de acid bromhidric 4*N* și apoi din nou cu o soluție de acid clorhidric 6*N*, în care se face determinarea.
Eroarea în cazul determinării unor cantități de ordinul zecimilor de miimi procente de indiu în soluție este de circa 20%.

Ziemba, S. și Jedrzejewska, H. Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 2, febr. 1966, p. 85—87.

Determinarea bismutului în apa de mare și în apele dulci. A fost pusă la punct o metodă spectrofotometrică pentru determinarea bismutului în ape sărate și dulci, aplicabilă în special pentru apa de mare, conținînd circa 0,02 μg/l bismut. Bismutul se separă din probă cu ajutorul anionitului De-Acidite FF, se eluează cu acid azotic și se dozează fotometric cu ditizonă. Separarea are loc în proporție de 85%.

Portmann, J. F., și Riley, J. P. Anal. Chim. Acta, **34**, nr. 2, febr. 1966, p. 201—210.

Determinarea stirenului rezidual în polistiren și în copolimerul stirenului cu metacrilat de metil. Monomerul rezidual înrăutățește caracteristicile fizice și tehnice ale polimerilor, accelerînd îmbătrînirea și coborînd stabilitatea termică a polimerilor în medie cu 1,5—2°C pentru fiecare 0,1% monomer rezidual.

Metoda elaborată de dozare a monomerului se bazează pe reacţia cu o soluţie de acetat de mercur în metanol 0,15 *N*, urmată de dozarea potenţiometrică a acidului acetic pus în libertate.

Kreşkov, A. P. şi Baleatinskaia, L. N. Zavodsk. Lab., **32**, nr. 2, febr. 1966, p. 141—144.

Determinarea complexonometrică a cuprului, fierului şi aluminiului în aliajele lor. Se descrie o metodă rapidă de dozare a fierului, cuprului şi aluminiului în aliajele lor, folosind părţi alicote ale unei singure soluţii. Fierul se determină prin titrare cu complexon III în prezenţă de acid sulfosalicilic, la pH = 4, cuprul fiind legat ca complex cu tiouree, iar aluminiul cu acid sulfosalicilic; suma ionilor de cupru şi fier se titrează cu complexon III, în prezenţă de xilenol-oranj, la pH = 5, aluminiul fiind complexat cu acid sulfosalicilic. În a treia probă se titrează suma ionilor de aluminiu şi fier prin titrare cu complexon III în prezenţă, de asemenea, de xilenol-oranj, la pH = 5, blocînd cuprul cu tiouree.

Popova, O. I. şi Godovannaia, I. N. Ukr. Him. J., **32**, nr. 2, febr. 1966, p. 217—219.

Cercetări recente cu privire la cromatografia de gaze frontală, cu luarea în consideraţie a vitezei de curgere în timpul soluţiei. III. Determinarea înălţimii treptelor de separare cu ajutorul cromatografiei de gaze frontale. Pentru varianta frontală a cromatografiei de gaze s-a stabilit o relaţie pentru determinarea înălţimii treptelor de separare, care reprezintă o modificare a relaţiei lui van Deemter, stabilită pentru înălţimea treptelor de separare în cazul cromatografiei de eluţie.
Pe baza comparării valorilor pentru înălţimea treptelor de separare, calculate din tangentele de inflexiune ale curbelor de străpungere, în cazul cromatografiei frontale, cu valorile corespunzătoare stabilite pentru cromatografia de eluţie, s-au tras concluzii cu privire la valabilitatea concepţiei obişnuite de înălţime de treaptă de separare.

Beyer, H., Fejes, P., Schay, G. şi Varga, K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **47/1**, 1966, p. 13—21.

Determinarea fotometrică a antimoniului în deşeurile de la acumulatoare şi în plumb tare

Lenhardt, K. Erzmetall, **19**, nr. 3, mart. 1966, p. 139—141.

Metodă rapidă de determinare a activităţii chimice a varului şi a dolomitei pe baza interacţiunii acestora cu solurile

Kaţ-Kazas, M. Agrohimiia, nr. 3, mart. 1966, p. 131—135.

Determinarea unor microcantităţi de politionaţi. III. O metodă fotometrică pentru determinarea tetrationatului pe baza cianolizei lui

Koh, T. şi Iwasaki, I. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 2, febr. 1966, p. 352—356.

◇◇◇ ◇◇◇ ◇◇◇

Informaţii economice

În cursul actualului plan cincinal producţia industriei chimice din R. P. Polonă se va dubla. Investiţii importante se vor acorda îngrăşămintelor azotoase, materialelor plastice, coloranţilor organici şi fibrelor sintetice.
Producţia de îngrăşăminte chimice va creşte în cursul acestui cincinal de peste trei ori, iar cea de materiale plastice va cunoaşte un indice de creştere similar. Producţia de fibre sintetice va creşte cu 40%, iar cea de coloranţi organici de sinteză se va dubla. Volumul investiţiilor ce se vor acorda industriei chimice poloneze în cursul acestui plan cincinal echivalează cu volumul investiţiilor acordat industriei chimice poloneze în ultimii 20 de ani.

★

Problema utilizării în perspectivă a toluenului care rezultă în cantităţi tot mai mari, ca urmare a creşterii capacităţii de prelucrare a petrolului pe plan mondial, constituie o preocupare importantă pentru marii producători. În ţările mari producătoare principala utilizare a toluenului rămîne utilizarea lui la fabricarea benzenului prin hidrodezalchilare şi se prevede că în următorii cinci ani aceasta va rămîne principala utilizare capabilă să absoarbă cantităţi din ce în ce mai mari de toluen. Consumul de toluen ca dizolvant se prevede să rămînă practic acelaşi, cu toată dezvoltarea industriei chimice în această perioadă.
De asemenea se prevede menţinerea unui consum constant la fabricarea detergenţilor, a trinitrotoluenului şi în alte scopuri.
Se întrevede o dublare a consumului de toluen pentru fabricarea fenolului şi a toluendiizocianatului, aceste două produse avînd însă o pondere mică în balanţa de toluen. În concluzie, se poate afirma că sporul producţiei de toluen în anii care urmează nu îşi găseşte o altă utilizare decît ca materie primă pentru fabricarea benzenului.

★

Problema utilizării acetilenei ca materie primă pentru o serie de monomeri se pune din ce în ce mai acut, ca urmare a dezvoltării industriei petrochimice care a pus la dispoziţie olefine mai ieftine şi procedee corespunzătoare pentru obţinerea aceloraşi monomeri. Un prim şi important consumator de acetilenă a fost clorura de vinil. Începînd din anul 1950, acetilena a început să fie înlocuită la obţinerea acestui monomer cu un amestec de etilenă — acetilenă, care permitea obţinerea în condiţii mai economice. Nu au trecut nici zece ani de atunci, cînd etilena singură, prin oxihidroclorurare, a permis obţinerea clorurii de vinil în condiţii şi mai avantajoase.
Toate aceste procedee au dus practic la abandonarea utilizării acetilenei pentru clorură de vinil în noile instalaţii.
Un alt consumator important de acetilenă a fost ani de-a rîndul nitrilul acrilic, care se obţinea prin condensarea acetilenei cu acid cianhidric. Apariţia propilenei ca subprodus în instalaţiile de piroliză, în care produsul principal era etilena, a orientat fabricarea nitrilului acrilic pe propilenă şi amoniac în condiţii atît de avantajoase încît în noile instalaţii acetilena este, de asemenea, abandonată.
Un al treilea principal consumator de acetilenă a fost cloroprenul obţinut prin adiţia acidului clorhidric la vinilacetilenă. Anul acesta, în S.U.A. se construieşte o nouă instalaţie pentru fabricarea cloroprenului, care abandonează şi ea acetilena, pornind de la butadienă. Noul procedeu constă în adiţia clorului la butadienă cu formarea de 3—4-diclor-

butenă-1, urmată de dehidroclorurarea acestui intermediar. În măsura în care şi cauciucul cloroprenic abandonează acetilena, extinderea capacităţilor de producţie pentru această hidrocarbură nu mai apare raţională, din lipsă de posibilităţi de desfacere.

Cercetările recent intensificate pentru îmbunătăţirea procedeelor de obţinere a acetilenei, în vederea ieftinirii acestei hidrocarburi, pentru a-şi putea menţine utilizările iniţiale, nu au dus pînă în prezent la concluzia că poziţia acetilenei ca materie primă pentru cei trei mari consumatori enumeraţi se mai poate menţine şi că, în perspectivă, pe măsura amortizării instalaţiilor existente, acestea vor trebui abandonate neputînd rezista concurenţei instalaţiilor pentru fabricarea celor trei monomeri pornind de la olefine.

★

În Franţa, în anul 1965 industria chimică a realizat o producţie globală cu 9% mai mare decît în anul 1964. Dintre cele două ramuri principale, industria chimică organică a cunoscut indicele cel mai mare de creştere, şi anume 13%, iar industria chimică anorganică — un indice de creştere de numai 8%.

Exportul de produse chimice a crescut în anul 1965 cu 19% faţă de anul 1964, iar importul de produse chimice a crescut cu 11%. După părerea specialiştilor, pînă în anul 1970 se prevede o dezvoltare importantă a industriei chimice franceze, cu un indice mediu anual de creştere de circa 9,2%. Investiţiile din industria chimică franceză vor reprezenta în perioada 1965—1970 circa 10% din cifra de afaceri globală a acestei industrii.

Se estimează că numărul salariaţilor din industria chimică franceză va creşte de la 233 400 în 1965 la 266 600 în 1970. Necesarul anual suplimentar de specialişti în această perioadă este apreciat la 1 700 ingineri, 900 tehnicieni, 1 800 laboranţi, 700 laboranţi biologi, 900 operatori şi 300 mecanici pentru aparatura de măsură şi control.

★

Deficitul grav al balanţei de plăţi în care se află Anglia în prezent a determinat necesitatea dezvoltării rapide a industriei chimice în viitorul apropiat, în vederea fabricării în ţară a unor produse chimice ce constituiau pînă acum un obiect de import.

Printre măsurile luate de industria chimică britanică pentru îmbunătăţirea balanţei de plăţi se menţionează următoarele:

— Se va renunţa la importul anual de îngrăşăminte chimice în valoare de circa 10 mil. lire, care se realizează în prezent din Olanda, prin punerea în funcţiune în anul 1967 a unei uzine de îngrăşăminte ce se va amplasa pe malul Tamisei şi a cărei investiţie este estimată la 18 mil. lire.

— Importul de policlorură de vinil se va reduce simţitor prin creşterea capacităţilor de producţie existente ale ICI de la 45 000 la 170 000 t/an şi ale lui British Geon de la 30 000 la 112 000 t/an.

— Se va reduce importul de acrilonitril pentru fibre prin construirea unei instalaţii la Grangemouth.

★

La Zagreb s-a construit o uzină de produse intermediare pentru coloranţi cu o capacitate de producţie de 735 t/an, cu posibilităţi de creştere la 1 000 t/an. Prin realizarea acestei uzine capacitatea de producţie a uzinei de coloranţi care preia această producţie va creşte la 2 000 t/an.

★

În primul trimestru al anului 1966 producţia globală industrială a Uniunii Sovietice a crescut cu 7,9%, în comparaţie cu primul trimestru al anului 1965. Producţia industriei chimice a crescut în trimestrul I 1966 cu 12%.

În primul trimestru al anului 1966 s-au produs 63,2 mil. t ţiţei, 37 miliarde m^3 gaze naturale, 17,2 mil. t fontă şi 23,6 mil. t oţel. Producţia de îngrăşăminte chimice a atins în primul trimestru al anului 1966 8 354 000 t unităţi convenţionale, marcînd o creştere de 20%, iar cea de pesticide 48 400 t unităţi convenţionale.

Producţia de acid sulfuric a atins 2 287 000 t, marcînd o creştere de 7%, iar producţia de răşini sintetice şi materiale plastice a atins 216 000 t, marcînd o creştere de 12%. Producţia de fibre chimice a atins o producţie de 113 000 t, marcînd o creştere de 13%. Producţia de sodă caustică a atins 335 000 t, marcînd o creştere de 5%, iar producţia de sodă calcinată a atins 736 000 t. Producţia de anvelope auto a atins 6,8 mil. unităţi, marcînd o creştere de 6%. Producţia de utilaj chimic a atins în primul trimestru al anului 1966 98,1 mil. ruble, marcînd o creştere de 8%.

Ministerul Industriei Chimice al Uniunii Sovietice a realizat planul pe primul trimestru la anului 1966 în proporţie de 104%, ceea ce reprezintă o creştere de 15%, iar Ministerul Metalurgiei Neferoase a realizat planul în proporţie de 103%, realizînd o depăşire de 11%.

★

În Republica Populară Polonă în ultimii ani industria petrochimică a cunoscut o dezvoltare rapidă. Rafinăria de la Plock şi-a mărit capacitatea de prelucrare de la 4 la 12 mil. t. În perioada 1966—1970, capacitatea de prelucrare a acestei rafinării va creşte cu încă 3 mil. t. În cursul acestui cincinal, investiţiile acordate industriei petrochimice poloneze vor fi de 1,5 ori mai mari decît cele din cincinalul precedent. Se prevăd a se construi instalaţii de reformare pentru producerea de xilen, etilenă şi butadienă. Producţia de polietilenă, polipropilenă şi de copolimeri, la nivelul anului 1970, va fi acoperită prin monomeri realizaţi în noile instalaţii de piroliză care urmează a se construi. De asemenea, se prevede o dezvoltare a producţiei de fenolacetonă nu numai pentru acoperirea necesarului intern, ci şi pentru export. În producţia petrochimică figurează în cursul acestui cincinal şi sporirea producţiei de detergenţi cu circa 40%.

Producţia produselor de mare tonaj va fi concentrată în complexul petrochimic de la Plock, întrucît cheltuielile de industrializare sînt mai reduse decît în rafinăriile de capacităţi mici. Acestea vor fi reprofilate în cursul acestui cincinal pe obţinerea unor produse obţinute prin clorurare, sulfonare şi clorsulfonare. De asemenea, în aceste rafinării se vor obţine olefine lichide destinate sintezei alchilfenolilor.

★

În cursul acestui an are loc extinderea capacităţii de producţie a uzinei de sodă de la Denja, de lîngă Varna (R.P.Bulgaria), de la 212 500 la 390 000 t/an. Pînă la sfîrşitul acestui cincinal se prevede construirea unei a doua uzine de sodă cu o capacitate de producţie de aproximativ 400 000 t/an. Paralel se prevede creşterea capacităţii de producţie de sodă caustică de la 11 800 la 29 000 t/an, cea de clor de la 2 000 la 2 900 t/an şi cea de policlorură de vinil de la 4 970 la 12 000 t/an.

★

În R. P. Ungară, la Szazhalombatta, pe malul Dunării, a început acum cîţiva ani construcţia unui centru petrochimic important. Primele instalaţii ale rafinăriei au fost puse în funcţiune în anul 1965. Această rafinărie produce combustibili pentru motoare cu ardere internă, precum şi păcura cu care este alimentată o termocentrală a cărei putere instalată va fi mărită progresiv la 600 MW. Această termocentrală furnizează rafinăriei aburul necesar. În afara producţiei de combustibil şi de uleiuri, se prevede construirea de instalaţii pentru obţinerea benzenului, toluenului şi a altor produse petrochimice. Instalaţiile necesare acestui complex sînt livrate de către U.R.S.S., R.S. Cehoslovacă, R. F. Germană, Anglia şi Franţa.

★

Producţia industriei chimice japoneze a crescut între anii 1960—1964 cu 85%, faţă de 69% cît a fost indicele de cercetare al întregii industrii în aceeaşi perioadă. Creşteri importante de producţie s-au remarcat la producţia de amoniac şi îngrăşăminte minerale, în industria petrochimică şi în cea a răşinilor sintetice. În anul 1964, producţia globală a industriei chimice reprezenta peste 10% din întreaga producţie industrială a Japoniei. Din exportul de produse chimice al Japoniei, care în anul 1964 a atins 380 mil. dolari, 31,1% a fost realizat prin îngrăşăminte reprezentate în principal de uree şi 20% de către policlorura de vinil şi alte răşini sintetice. Alte produse exportate în cantităţi mari au fost bioxidul

de titan şi glutamatul de sodiu, iar mai recent, fibrele sintetice. Deşi la începutul dezvoltării sale industria chimică modernă din Japonia a făcut apel la o serie de licenţe din Europa şi din S.U.A., experienţa cîştigată în ultimii ani a permis să se realizeze procedee proprii, din care unele au fost aplicate şi în alte ţări. Din 291 licenţe tehnice acordate de industria japoneză altor ţări în perioada 1950—1963, 25% au reprezentat licenţe pentru produse chimice. Printre acestea figurează procedee originale pentru obţinerea ureei, a policlorurii de vinil, hidroxidului de sodiu, formolului, medicamentelor, lacurilor, vopselelor, antidăunătorilor şi, în ultimul timp, produselor petrochimice. În afara exportului de licenţe, industria chimică japoneză a livrat instalaţii chimice complete în străinătate. Printre acestea se enumeră o uzină de amoniac şi îngrăşăminte azotoase în Pakistan (1959), o uzină de fibre vinilon în R. P. Chineză (1963), două uzine de amoniac şi îngrăşăminte azotoase în India (1963 şi 1964) şi o uzină de îngrăşăminte azotoase în R. P. D. Coreeană în 1965, o uzină de sodă amoniacală în Pakistan şi o uzină de uree în U.R.S.S. Procedeul Toyo de obţinere a ureei a fost preluat şi în Anglia de I.C.I. Acest procedeu este aplicat acum în 29 de uzine existente sau în curs de construcţie, din care 17 uzine în străinătate (Mexic, Columbia, Indonezia, Antile, R. P. Polonă, India, R. S. Cehoslovacă, U.R.S.S., S.U.A., Anglia, Spania, Canada, Pakistan şi R. P. D. Coreeană).

Cărţi noi

OPREA, FL., OPREA, S. şi OLARU, FL.

Metalurgia plumbului, cuprului şi zincului
Editura tehnică, Bucureşti, 1965, 406 p., 107 fig., 81 tab., format 215 × 152,5 mm

Destinată tehnicienilor şi inginerilor din uzinele noastre de metalurgie neferoasă, această lucrare are ca obiectiv completarea cunoştinţelor acestora, pentru a-i uşura în conducerea proceselor tehnologice. Urmărind acest obiectiv, autorii au insistat asupra aspectelor aplicative, căutînd să scoată permanent în evidenţă factorii care intervin în diverse faze ale proceselor tehnologice şi efectul lor asupra indicilor tehnico-economici, asupra productivităţii, calităţii etc. Aspectele teoretice au fost în acest sens dezvoltate în măsura în care corespundeau obiectivelor arătate.

Un spaţiu mare s-a acordat cuptoarelor folosite în pirometalurgia plumbului, cuprului şi zincului, care sînt clasate după destinaţia lor sau faza tehnologică căreia îi corespund. Descrierea cuptoarelor este astfel făcută încît să reiasă clar funcţionarea fiecărui tip, modul de conducere a procesului în cuptor şi performanţele atinse. Se fac mereu comparaţii între diversele tipuri de cuptoare cu destinaţie similară, scoţînd în evidenţă avantajele tipurilor moderne de cuptoare şi productivităţile ridicate ale acestora. Totodată sînt date indicaţii asupra instalaţiilor străine şi din ţară, subliniind gabaritele acestora, consumurile necesare şi capacităţile de producţie. S-a insistat mult asupra modului de punere în funcţiune şi întreţinerii cuptorului, precum şi asupra exploatării acestora. Numeroase scheme şi tabele uşurează însuşirea materialului expus.

Pentru metalurgia plumbului se dezvoltă în mod deosebit prăjirea aglomerantă, topirea reducătoare şi rafinarea termică. La fiecare dintre aceste faze tehnologice principale se expun bazele teoretice ale procesului respectiv, după care se trec în revistă instalaţiile corespunzătoare. Făcînd dese referiri la capitolele în care se prezentau cuptoarele, se dau numeroase indicaţii de importanţă practică asupra conducerii procesului de prăjire aglomerantă, sau de topire reducătoare în cuptoarele Walter Jacket. Sînt prezentate fazele succesive ale rafinării termice a plumbului, insistînd la fiecare fază atît asupra bazelor teoretice cît şi asupra utilajelor specifice. O atenţie specială s-a acordat prelucrării scoarţelor rezultate în diversele faze ale rafinării şi ale zgurelor de la topirea reducătoare.

Metodele pirometalurgice şi cele hidrometalurgice de obţinere a cuprului sînt tratate cu aceeaşi atenţie. La prăjirea şi aglomerarea concentratelor cuproase după studierea bazelor teoretice şi a tehnologiei în cuptoarele polietajate se scot în evidenţă avantajele prăjirii în strat fluidizat. Topirea concentratelor cuproase în diverse tipuri de cuptoare este studiată comparativ, arătînd indicii obţinuţi în fiecare caz şi avantajele fiecărei instalaţii. După expunerea tehnologiei procesului de convertizare a matelor cuproase se acordă multă atenţie rafinării termice şi celei electrolitice a cuprului şi modului de realizare a produselor conform standardelor. În mod similar sînt prezentate bazele proceselor de hidrometalurgie a cuprului, autorii referindu-se şi la cenuşile de pirită.

Metalurgiei zincului i se consacră partea finală a cărţii, dezvoltîndu-se, alături de metodele pirometalurgice, şi cele hidroelectrometalurgice. Ca şi pentru plumb şi cupru, se descriu prăjirea şi aglomerarea concentratelor zincoase, în diverse procedee aplicate industrial. La distilarea zincului este arătată şi tehnica confecţionării retortelor, în cadrul expunerii amplă a procesului, prezentîndu-se şi cuptoarele electrice de reducere şi distilare a zincului. După rafinarea termică a zincului, în cadrul procesului hidroelectrometalurgic se dezvoltă depunerea electrolitică a zincului.

Prin modul în care este alcătuită, cartea corespunde scopului propus, materialul fiind expus într-o formă clară şi uşor accesibilă.

M. JIROVEANU şi ST. POPESCU:

Captarea şi epurarea gazelor
Editura tehnică, Bucureşti, 1965, 280 p., 87 fig., 28 tab., format 215 × 152,5 mm

În condiţiile dezvoltării industriilor chimice şi a metalurgiei neferoase, problemele de epurare a gazelor sînt de o importanţă esenţială. Concentrarea diverselor industrii complică şi mai mult problemele impurificării atmosferei, datorită simultaneităţii diverselor surse de substanţe nocive în aceeaşi zonă. Lucrarea « Captarea şi epurarea gazelor » vine mult în ajutorul specialiştilor şi cadrelor tehnice care se preocupă de problemele de epurare a gazelor din industria chimică şi metalurgia neferoasă. Spre deosebire de alte lucrări apărute anterior şi care s-au ocupat de aspectele generale ale problemelor de epurare a gazelor, în această lucrare sînt tratate cazurile concrete, specifice acestor industrii, prezentîndu-se un material complet şi deosebit de util. Introducîndu-ne în problemele impurificării aerului cu substanţe nocive din industria chimică şi metalurgia neferoasă, sînt arătate proprietăţile generale ale pulberilor, fumurilor, ceţii. În studiul proprietăţilor dinamice ale particulelor de mărimi micronice şi submicronice, sînt date numeroase relaţii matematice referitoare la căderea particulelor fin dispersate, vitezele lor în cazul diferitelor zone de mişcare, gradul de coagulare etc., deosebit de utile pentru calculul aparaturii necesare captării lor. Sînt trecute în revistă sursele de substanţe nocive din industria chimică şi metalurgia neferoasă, arătîndu-se limitele admise, conform normelor în vigoare, pentru fiecare noxă. Principiile procedeelor de separare a prafului din gazele reziduale sînt expuse foarte schematic, dezvoltîndu-se în schimb modul de calcul pentru determinarea parametrilor principali ai utilajelor necesare. În continuare sînt descrise utilajele şi instalaţiile folosite pentru separarea prafului din gaze, dîndu-se numeroase date constructive pentru fiecare tip de utilaj. Se insistă asupra caracteristicilor funcţionale ale fiecărui tip de aparat, subliniindu-se performanţele atinse; domeniul de utilizare a utilajului este ultimul aspect studiat. Analizînd critic efectele epurării se arată condiţiile cele mai judicioase de folosire pentru fiecare tip de utilaj. În acest mod sînt prezentate separatoarele prin inerţie şi cele centrifuge umede, cicloane şi hidrocicloane, separatoare tip Venturi, filtre cu saci şi electrice, separatoare sonice etc.

Pentru studiul epurării substanţelor nocive gazoase se face o introducere în teoria absorbţiei şi adsorbţiei, după care se prezintă pe larg, în modul amintit, diverse tipuri de absorbitoare şi aparate de adsorbţie.

Un capitol special a fost consacrat principiilor de alegere a aparatelor pentru epurarea gazelor.

Consideraţiile făcute de autori privind dispersia în atmosferă a substanţelor nocive sînt pe cît de interesante, pe atît de utile. Calculul concentraţiei de noxe este amănunţit redat, subliniindu-se factorii care intervin în aceste determinări. De asemenea sînt date o serie de exemple de calcul foarte bine alese.

Pentru cunoaşterea exploatării şi întreţinerii instalaţiilor de epurare a gazelor sînt prezentate, sistematic şi complet, aparatele de măsură şi control pentru determinarea presiunilor, debitelor, vitezei gazelor. Se arată modul de control al eficienţei de epurare pentru cele mai cunoscute tipuri de aparate folosite (descrise anterior în carte). De asemenea sînt indicate operaţiile de întreţinere şi reparaţii ale instalaţiilor de epurare a gazelor. Tabelele auxiliare prezentate sînt foarte utile calculelor necesare proiectării utilajelor pentru epurări de gaze, ceea ce face ca lucrarea să fie valoroasă pentru tehnologi şi proiectanţi.

T. HOBLER:

Transferul de masă şi instalaţiile de absorbţie. (Mass Transfer and Absorbers) International Series of Monographs in Chemical Engineering, 6, Pergamon Press-Oxford, London, Edinburgh. New York, Toronto, Paris, Frankfurt, 1966, 525 p., 203 fig., 113 tabele, 170×245 mm

Adresată cercetătorilor, inginerilor proiectanţi şi tehnologilor din industria chimică, cartea reprezintă o monografie a proceselor de absorbţie, care expune principiile generale ale transferului de masă într-o fază gazoasă şi una lichidă, metodele de calcul şi criteriile de alegere a instalaţiilor de absorbţie.

În ultimii 20—25 de ani s-au strîns un număr de date experimentale şi cercetări teoretice în domeniul transferului de masă, care au permis să se examineze procesele de absorbţie pe bază ştiinţifică şi se indică căile de sporire a eficacităţii instalaţiilor de absorbţie.

Problemele tratate în monografie, în şapte capitole, constituie unul dintre subiectele mult dezbătute în literatura ştiinţifică, însă tratarea lor unitară şi sub cît mai multe aspecte nu a fost realizată decît de Sherwood şi Pigford (1952), de Ramm (1951) şi Morris şi Jackson (1953).

Aceasta s-ar putea datora în parte faptului că o serie de probleme nu au fost încă pe deplin rezolvate şi trebuie să mai fie studiate pentru a fi suficient de generalizate. Acest fapt l-a determinat şi pe autor ca după ce expune în primul capitol principiile generale ale transferului de masă între două faze (absorbţie, adsorbţie, desorbţie, umezirea gazelor, distilarea fracţionată etc.), precizînd că din punct de vedere cinetic mecanismul de transfer de substanţă decurge fie prin difuziune (staţionară şi nestaţionară), fie prin convecţie (curenţi sau turbioane), în celelalte capitole să evite tratarea difuziunii nestaţionare.

Ceea ce caracterizează mai mult această carte este faptul că procesele absorbţiei sînt abordate după o metodologie nouă, care evită unele dificultăţi pe care le întîmpină proiectanţii în aplicarea datelor din literatura de specialitate. Astfel, exprimarea atît de variată a forţei motrice face ca coeficienţii de transfer de masă să se calculeze în mod greoi şi greşit, şi ca urmare imposibil de comparat. Pentru ca forţa motrice să corespundă ecuaţiei lui Maxwell şi pentru a urma metodologia proceselor din transferul de căldură, se foloseşte şi noţiunea de coeficient dinamic de difuziune δ_A, kg/m.h, alături de coeficientul cinematic D_A, m²/h, analog coeficienţilor de viscozitate. În consecinţă, alături de coeficientul de transfer de masă k_A, m/h, exprimat în funcţie de D_A, se foloseşte şi valoarea β_A, kg/m².h, exprimată în funcţie de δ_A, care îşi are corespondentul în transferul de căldură. De asemenea se defineşte modulul forţei motrice $\Delta\pi_A$ nedimensional, care are acelaşi rol ca şi căderea de temperatură din ecuaţia transferului caloric prin conducţie. În modul acesta, legea lui Fick pentru transfer difuzional echimolecular şi în contracurent, exprimată sub forma ecuaţiei diferenţiale:

$$G_A = -D_A \cdot S - \frac{dC_A}{dx}, \text{ kg·mol/h}$$

în forma propusă, devine:

$$G_A = -\delta_A \cdot S \cdot \frac{d\pi_A}{dx}$$

ultima fiind valabilă indiferent de sensul difuziunii.

În continuare se analizează transferul de masă într-una dintre faze prin mecanismul convecţiei şi difuziunii pe baza teoriei peliculare a lui Whitman şi se arată că folosirea coeficientului parţial de transfer, β_A, kg/m²·h, în locul lui k_A, m/h, are avantajul că acesta nu depinde de concentraţii. După cum se subliniază în monografie, tratarea analitică a transferului de masă şi discuţia difuziunii nestaţionare legată de teoriile penetraţiei şi reînnoirii suprafeţei mai sînt necesare la completarea bazelor teoretice.

În funcţie de factorii hidrodinamici care influenţează pe β_A sînt descrise pe larg mecanismele de transfer de masă în curgere liberă şi în curgere forţată (laminară şi turbulentă), şi fiecare caz în parte este corelat cu ajutorul analizei dimensionale, pe baza unui bogat material bibliografic, atît pentru faza lichidă cît şi pentru cea gazoasă.

În cazul turnurilor cu pulverizare, corelările nu ţin seamă de agitarea interioară a picăturilor.

În scopul generalizării fenomenului de transfer de masă şi de a simplifica consideraţiile ecuaţiilor de bilanţ în proiectarea instalaţiilor de absorbţie, s-a introdus noţiunea de capacitate de masă, θ, similară capacităţii calorice. Calcularea suprafeţei active de transfer, suprafeţei udate, numărului treptelor de transfer şi înălţimii instalaţiilor de absorbţie se face pe baza teoriei peliculare, a aditivităţii rezistenţelor, făcînd analogia dintre interfaţa care separă cele două faze în transferul de masă cu peretele despărţitor din transferul caloric.

Departe de a rezolva satisfăcător, monografia tratează şi absorbţia întovărăşită de o reacţie chimică. Corelările citate nu pot încă să precizeze dacă într-un caz dat factorul care controlează procesul este viteza de difuziune sau viteza reacţiei chimice.

Atît la acest capitol, cît şi în anexă se prezintă în schimb un bogat material experimental pentru cea mai mare parte a sistemelor întîlnite în industrie. Pentru faza gazoasă se menţionează CO_2, H_2S, SO_2, NH_3, HCl, Cl_2, iar pentru faza lichidă apa, soluţiile de amine, soluţiile alcaline şi altele.

Cartea conţine preţioase indicaţii practice, date tehnice şi constructive pentru calcularea turnurilor de absorbţie cu umplutură, cu barbotoare sau talere, cu pulverizare, sau cu suprafeţe udate, precum şi unele criterii de ordin cinetic şi economic în alegerea tipurilor corespunzătoare.

Datorită materialului vast pe care îl tratează monografia, cît şi metodologiei relativ diferite pentru tratarea procesului de absorbţie analog cu cel al transferului de căldură, lucrarea este interesantă şi utilă în activitatea de cercetare şi proiectare.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Telex 243—Cendocchim. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

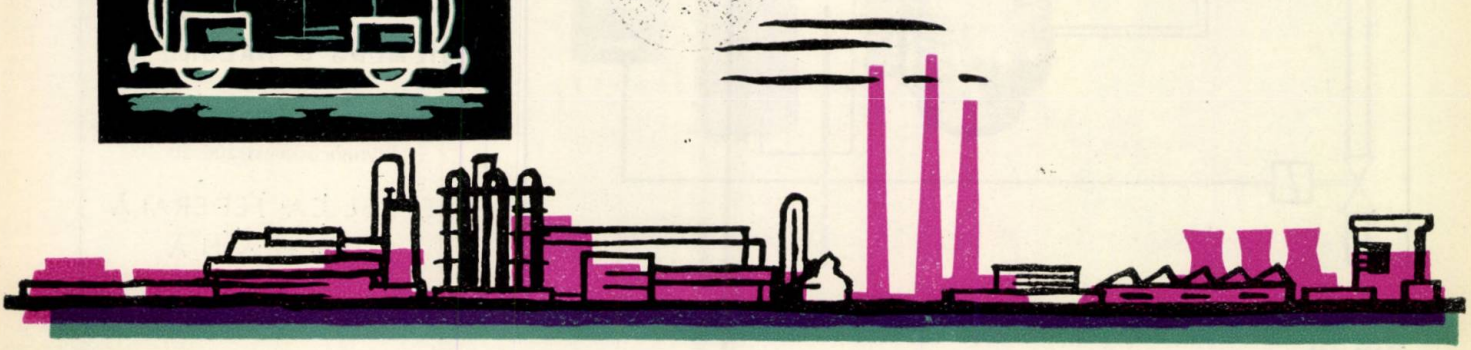
COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

BAIA MARE—Str. Eliberării 15

Telefon 6500

Produce pentru industria electrotehnică, chimică, alimentară și construcții:

Cupru electrolitic
Țevi de plumb
Table de plumb
Seleniu pur pentru redresoare
Litargă selecționată
Miniu de plumb (non-setting fin divizat)
Acid sulfuric contact
Acid clorsulfonic
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu (cal. I, uz fotografic)
Sulfat de zinc
Sulfat feros
Sulfat de magneziu
Pământuri decolorante: sondafin,
Bamarin
Phozocrezol
Abrazivi pe suport de pînză și hîrtie



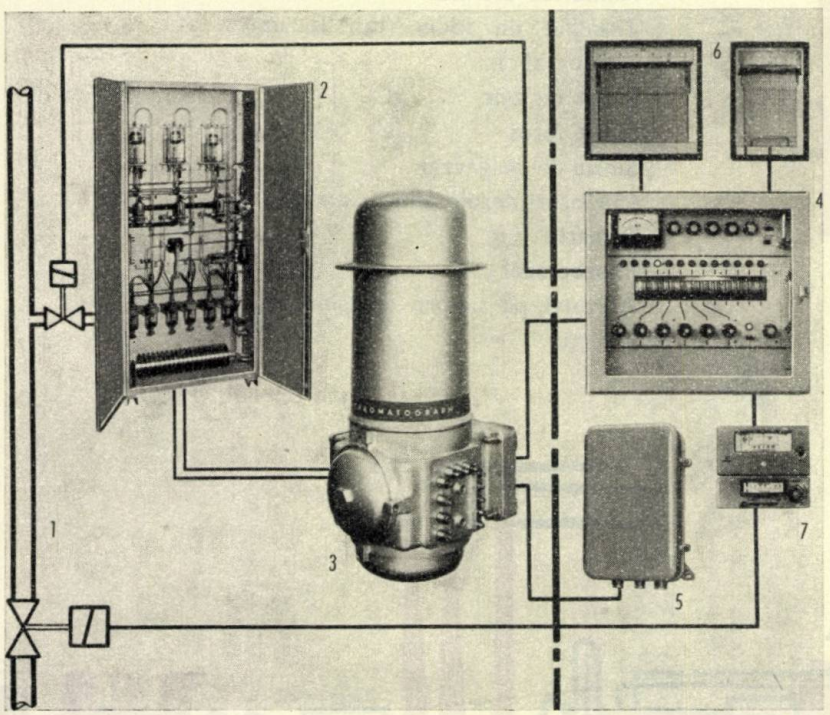
SIEMENS

ANALIZE AUTOMATE DE GAZE ŞI LICHIDE

Tendinţele spre automatizarea proceselor de producţie industriale duc la rezultate continuu înnoite în legătură cu dezvoltarea aparatelor şi instalaţiilor pentru tehnica de măsurare şi reglare.
Din seria cromatografelor noastre cîştigă o importanţă crescîndă pentru industria chimică întrebuinţarea cromatografului procesual pentru controlul calităţii şi purităţii. Cu ajutorul lui pot fi detectate în cursul procesului de producţie deviaţiile unui amestec de gaze sau lichide faţă de compoziţia dorită, chiar la prima lor apariţie. Prin intermediul unor aparate auxiliare, pentru evaluarea automată a analizei şi adaptarea la regulatoare electrice sau pneumatice, cromatograful permite intervenţia directă şi luarea măsurilor necesare.
În instalaţiile de producţie analizatorul cromatografului procesual este interconectat direct în circuitul procesului de fabricaţie. El poate să cuprindă detectoare pentru conductibilitatea termică şi pentru ionizarea flăcării în vederea analizei calitative si cantitative a gazelor şi lichidelor, pînă la puncte de fierbere înalte. Desfăşurarea analizei este comandată de un emiţător de programare pentru maximum 12 fluxuri procesuale cu cîte 6 componente. Semnalul de ieşire al analizatorului se transmite unui aparat de valorificare digital lucrînd electronic într-o sală de comandă. Acesta determină parametrii caracteristici ai analizei şi le pune la dispoziţie sub formă de curenţi continui proporţionali de la 0 pînă la 50 mA, ceea ce corespunde mărimii semnalelor de intrare ale sistemelor unitare moderne de reglare, de exemplu sistemului nostru TELEPERM — TELEPNEU. Parametrii analizei pot fi preluaţi şi în formă digitală, de exemplu pentru prelucrarea cu ajutorul unui calculator.

Schema principială a cromatografului procesual:

1 — fluxul procesual; 2 — aparate pentru prelucrarea probelor; 3 — analizatorul; 4 — partea de programare cu aparate cu schemă în puncte, emiţătorul de program, aparatul valorificator digital; 5 — regulatorul de temperatură; 6 — înregistratorul de compensaţie cu linii şi puncte; 7 — regulatoare, de exemplu ale sistemului TELEPERM—TELEPNEU.

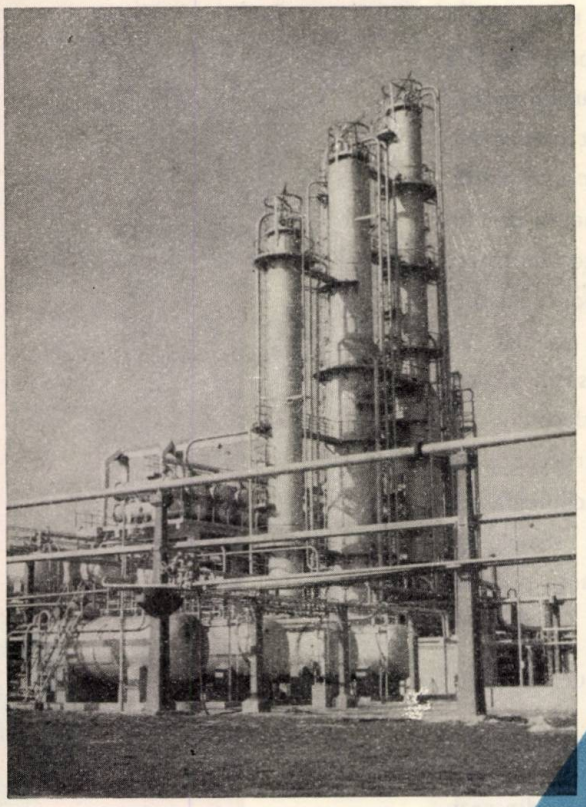


UNIVERSALITATE TEHNICĂ

În Întreprinderile SIEMENS lucrează 257 000 persoane în toate domeniile tehnicii de telecomunicaţie, ale tehnicii de curent de înaltă tensiune şi ale tehnicii de măsurare şi reglare, de la producţia de tranzistoare pînă la construcţia reactoarelor, de la electromotorul de serie pînă la centrala digitală electronică.
Cercetătorii şi inginerii noştri se străduiesc în permanenţă să valorifice cele mai noi rezultate din cercetare şi experienţele practice obţinute într-un sector anumit, pentru toate celelalte sectoare. Această universalitate a Întreprinderilor SIEMENS pe întregul domeniu al electrotehnicii constituie un semn caracteristic al succesului, fiind de folos fiecărui client de-al nostru: fiecare instalaţie construită de noi, fiecare aparat produs în uzinele noastre constituie suma tuturor experienţelor cumulate şi exploatate zilnic într-o întreprindere atît de multilaterală. Aceasta înseamnă pentru dumneavoastră:
Dacă este vorba de construirea unei centrale digitale electronice ori de dezvoltarea unui angrenaj special, dacă aveţi intenţia de a construi o centrală electrică, de a automatiza o fabrică de laminate, ori a mări o reţea de telecomunicaţie — oriunde este vorba de electrotehnică — în Întreprinderile SIEMENS vă stă la dispoziţie oricînd o echipă de colaboratori calificaţi.

SIEMENS & HALSKE AG
7500 KARLSRUHE
Rheinbrückenstraße 50
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

27431 641



INDUSTRIALEXPORT

supply upon request :

complete petroleum refineries for producing either fuel, oils or both;

complete refinery installations ;

equipment for refinery installations;

designs, studies and research works in the field of petroleum refining

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered as well as for the training of operating personnel in similar installations of Romania. Inquiries and requests for additional informations are to be addressed to :

INDUSTRIALEXPORT

2, Gabriel Péri Street
Bucharest — Romania
Telephone 116 — Telex 214
Telegrams Indexport — Bucharest

Omul și tehnica modernă nu pot trăi fără aer. Descompus în componentele sale de către organismul uman sau de mașini, aerul devine elixirul vieții atît pentru om cît și pentru tehnica sa. Din această cauză, instalațiile pentru descompunerea aerului capătă însemnătate din ce în ce mai mare. În special pentru noile și modernele sectoare ale industriei, gazele tehnice au devenit indispensabile și necesarul a crescut rapid în ultimele două decenii.

Uzina metalurgică și constructoare de mașini din Wurzen (VEB Maschinenfabrik und Eisengiesserei) a ținut seamă de această dezvoltare în organizarea producției sale.

Oferim instalații complete de

BIOXID DE CARBON

lichid și solid (gheață carbonică), din gaze de ardere, procese chimice, procese de fermentație, zăcăminte naturale.

ACETILENĂ

instalații de obținere și uzine complete pentru acetilena dizolvată.

OXIGEN

lichid și solid.

AZOT

lichid și solid.

GAZE NOBILE

în special argon pentru sudură,
cum și

COMPRESOARE CU PISTON

pentru oxigen, azot, acetilenă, bioxid de carbon, clor etc.,

COMPRESOARE USCATE

pentru aer și gaze.

WURZEN

La 19.10.1965, ziarul «EL TIEMPO» (Columbia) a scris între altele despre una din instalaţiile de oxigen proiectate şi construite de noi «. . . Fabrica funcţionează de două săptămîni şi şi-a dovedit în acest timp productivitatea şi eficacitatea ei ridicată. Datorită execuţiei şi construcţiei moderne şi avantajoase instalaţiile pot funcţiona cu un minim de personal . . . »

Se Inauguran Dos Grandes Plantas

Más Crédito Pide Acopi

La Asociación Colombiana Popular de Industriales, Acopi, pidió ayer al gobierno, por medio de una resolución, una intervención más a fondo para resolver el problema que afronta la pequeña industria, por falta de crédito.

La Acopi solicita que se autorice al Banco de la República para abrir un cupo de redescuento hasta de 50 millones de pesos a los bancos, para préstamos no mayores de los 250 mil pesos, destinados al fomento de las pequeña y mediana industrias.

doctor Alberto Vargas M. y gerente de operaciones en Cartagena, el doctor Rodolfo Segovia.

Plantas en Boyacá. - Sogamoso. 18. - Hoy tuvo lugar en Sogamoso la inauguración de la primera planta de oxigeno industrial que se establece en el departamento de Boyacá. Esta es la segunda localizada en el oriente colombiano, pues solamente existe otra en Bucaramanga y es a la vez la primera de este tipo que funciona en Suramérica.

Tiene como fin principal abastecer a toda la industria metal-mecánica que funcione en los departamentos de Boyacá y los Santanderes, especialmente a la situada en el valle de Sogamoso, cercana a las industrias de Acerías Paz del Río, Cementos Boyaca, Indumil talleres para reparación de automotores, fabricación de estructuras, etc.

Esta planta también abastecerá de oxigeno terapéutico a todos los hospitales y clínicas de la región, para lo cual cuenta con equipos propios para distribución a domicilio.

La industria, con capital íntegramente boyacense, se ha venido gestando desde hace aproximadamente dos años, y en ceremonia que se efectuó con la asistencia del señor Forgenicht, jefe de la delegación comercial de la República Democrática Alemana, de representantes de la casa vendedora Ghemie Anlagen, el presidente de la junta directiva ingeniero Carlos Sánchez, el gerente, señor Antonio J. Medina, se hizo entrega formal, por parte de los vendedores a los propietarios. La fábrica viene operando desde hace dos semanas, despues de las cuales ha demostrado su alta capacidad y eficiencia y se vienen atendiendo los mercados de Sogamoso, Duitama y Tunja. La nueva planta de oxigeno está localizada en el kilometro cuatro de la carretera Sogamoso-Belencito frente a las modernas dependencias del SENA, que recientemente fueron inauguradas.

Obo Limitada (Oxigeno Boyacense), es la razon social de la firma, cuyas instalaciones fueron construidas en un tiempo record de ocho meses, con la dirección en la parte arquitectónica del doctor Roberto Franco Isaza, y cuyo montaje y puesta en marcha se hizo bajo supervision del técnico, señor Boenert de la Casa Ghemie Anlagen. Tuvo un costo total aproximado de $ 2.500.000. Lo moderno de sus equipos y sus avanzados diseños permitirán operar la planta con un mínimo de personal ya que este llega solamente a la cantidad de 6 trabajadores por turno, incluyendo administrador, operarios y personal administrativo. Está previsto que la planta funcione 24 horas al día. Los productos serán distribuidos en envases especiales que fueron importados de México y adquiridos a la casa Metalver. Las ventajas de la instalación son innegables ya que las futuras industrias que se establezcan en la región, especialmente las del proyectado parque industrial de Sogamoso, contarán con este eficiente servicio, fuera de los que ya se tienen como son: energía eléctrica de termo-Paipa, acueducto, y vías de comunicación.

La corporación financiera de Boyacá, y en especial su gerente, el doctor Alvaro Patiño Rodríguez, han demostrado vivo interés y ayudado en el establecimiento de la nueva industria, colaborando en los estudios de mercadeo, financiación, etc. Actualmente se estudia con la misma corporación la posibilidad de futuros ensanches, aprovechamiento en Duitamá del nitrógeno sobrante e instalación de otras industrias complementarias.

Pardo, corresponsal

O dată cu fiecare instalaţie, importaţi şi experienţa noastră de 80 de ani în proiectarea, construcţia şi montarea instalaţiilor de descompunere a aerului.

CHEMIEANLAGEN — EXPORT— IMPORT G.M.B.H.

102 BERLIN, ROSENSTR. 15
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

02

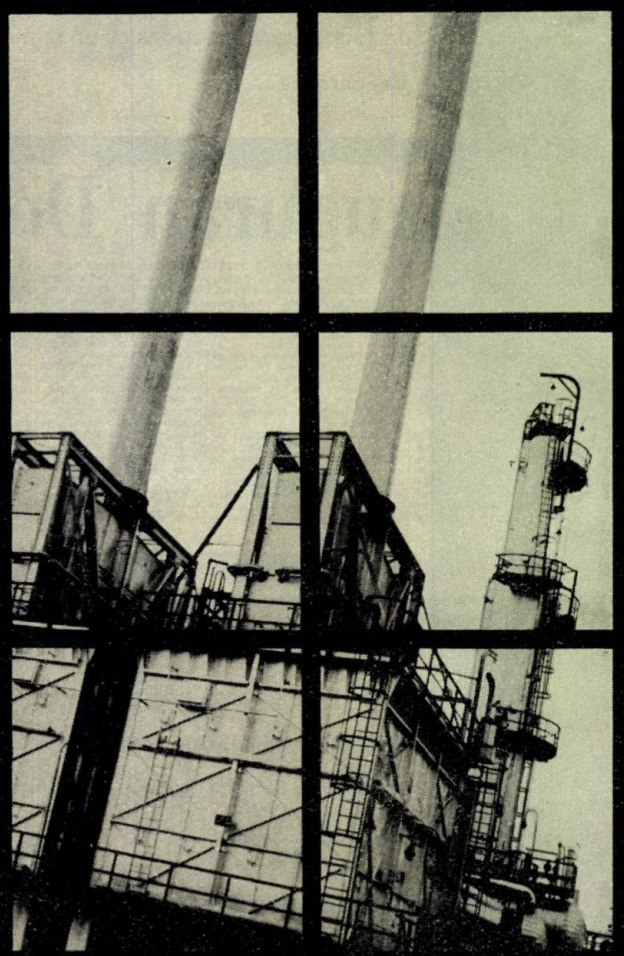
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impurităti : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din productia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

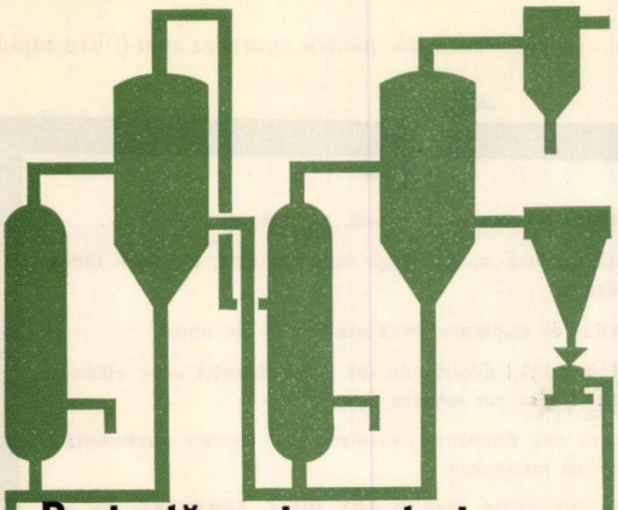
Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B.P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.).
Tél.: VICTOR 2.5431 - Telex: AIRLIQUID M.T.L. 01 - 2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione. 73-MILANO.
incepînd din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél.: 315.151 à 315.155 - Telex: OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél.: 67.5501 MINATOGAWA-Telex: 354-62 T.S.K.K. KOB



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.
Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 · West-Deutschland

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

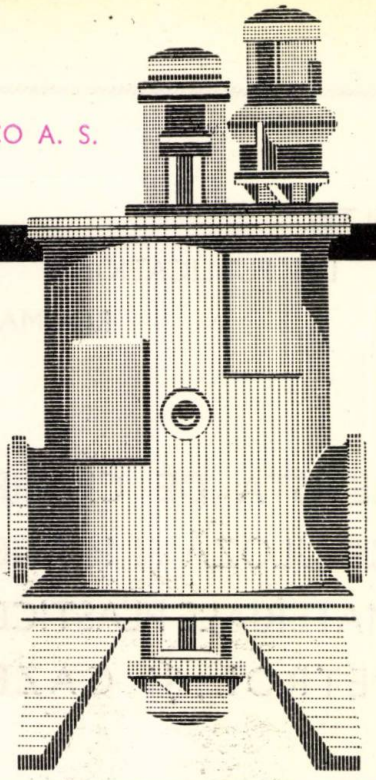
Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

BRASCO A. S.

Instalație mecanică, complet automată, pentru epurarea apei (filtru rapid)



BRASSERT — filtrare continuă, complet automată, **cu autoepurare,**

— construcție robustă, durată lungă de funcționare, cheltuieli reduse de exploatare

— spațiu redus de amplasare, instalație extrem de simplă

— adaptabil la calități diferite de apă brută datorită unor elemente de filtrare care se pot schimba ușor

— nu necesită nici dispozitive auxiliare, nici aparate suplimentare, nici un fel de manipulare

În diferite uzine există pînă la **100 filtre BRASSERT;** de zeci de ani activăm în acest domeniu și am realizat pînă în prezent peste 3 000 instalații de filtre rapide în industria siderurgică, în centrale electrice, în industria chimică, rafinării, fabrici de hîrtii etc.

BRASSERT

BRASCO S. A.

15, Rue des Voisine
Geneva (Elveția) ✦ Tel.: 25.83.60
Telegrame : BRASSERTCO

VĂ RUGĂM SĂ CEREȚI PROSPECTE DETALIATE
ȘI SĂ NE SPUNEȚI PROBLEMELE DUMNEAVOASTRĂ

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Editate de:

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20 în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Națională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS HIVATAL 1883

114

RÉCOLTES ABONDANTES GRÂCE À L'EMPLOI D'ENGRAIS AZOTÉS ROUMAINS:

AZOTATE D'AMMONIUM

granules avec une teneur de min. 34,50% d'azote total (par rapport à la substance sèche)

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE ✦ 10, Bd. Republicii B.P. 525

Télex: 184 et 185 ✦ Téléphone 16.06.36 ✦ Télégrammes: Chimimport—Bucarest

1966 OKT 19

UIC VALEA CĂLUGĂREASCĂ

RAIONUL ȘI REGIUNEA PLOIEȘTI
TELEFON 1.32.94—1.32.95

Produce:

PRODUSE FOSFATICE:

Tripolifosfat de sodiu, utilizat în industria detergenților.
Hexametafosfat de sodiu, utilizat în industria petrolieră și alimentară.
Fosfat trisodic, utilizat ca dedurizant al apelor la cazanele de abur.
Fosfat disodic, utilizat în industria detergenților.
Fosfat monopotasic, utilizat în industria farmaceutică.
Fosfat de diamoniu, utilizat în fabricile de chibrituri.
Săruri de fosfatare.
Săruri de topire, utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor.
Superfosfat de calciu simplu, utilizat în agricultură ca îngrășămînt.
Superfosfat de calciu granulat, utilizat în agricultură ca îngrășămînt.
Fluosilicat de sodiu, utilizat în construcții și pentru emailuri.
Cement de cupru, utilizat în metalurgia neferoasă.

PRODUSE SULFURICE:

Acid sulfuric.

Oleum 65% SO_3 liber, utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă, coloranților și sintezelor organice.

Sulfat de sodiu anhidru, utilizat în industria detergenților și a hîrtiei.

Pirosulfit de potasiu, utilizat în tehnica fotografică.

Pirosulfit de sodiu, utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților.

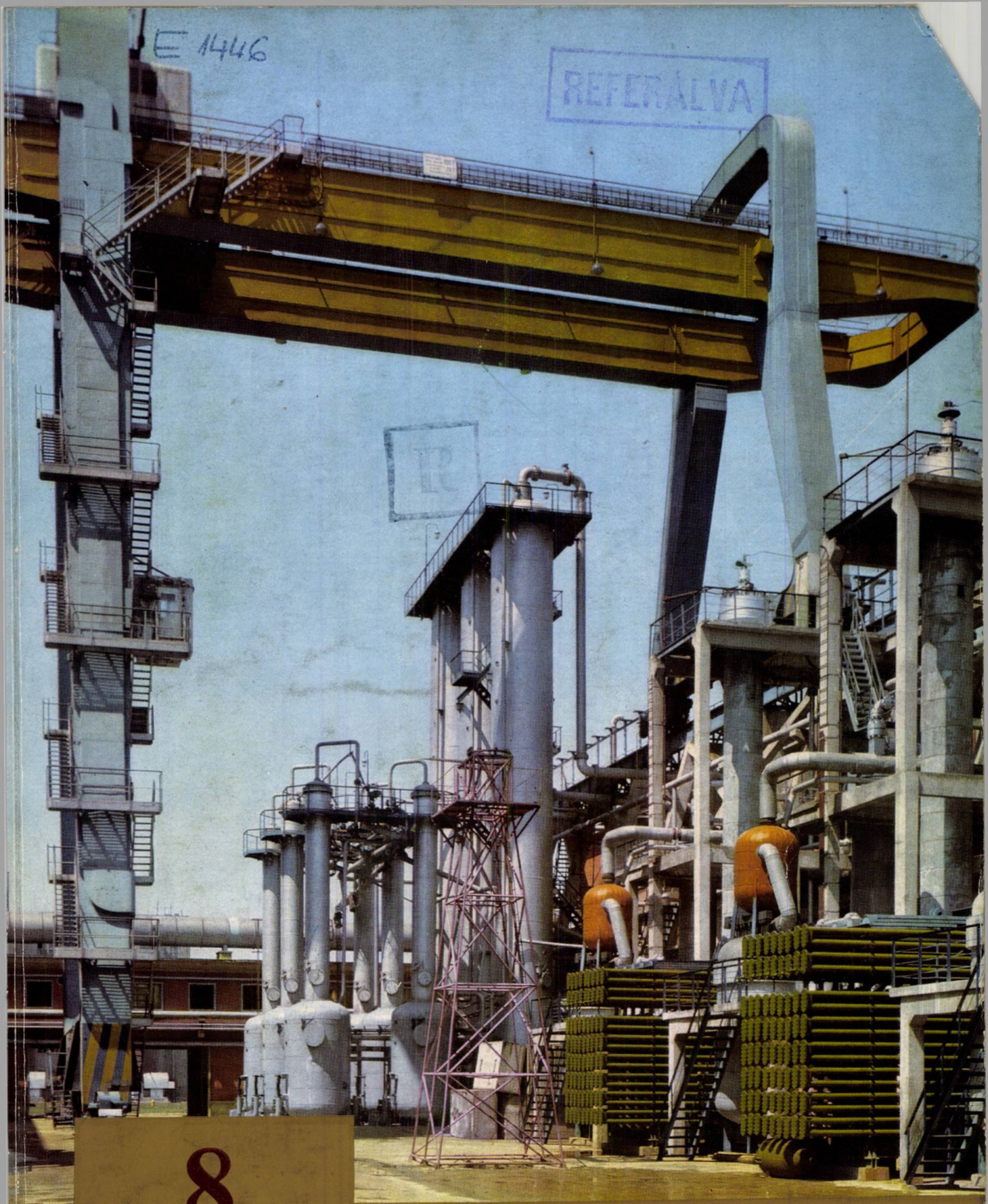
Bioxid de sulf lichid, utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor.

Rodalit, utilizat în industria textilă.

Hidrosulfit de sodiu, utilizat în industria textilă.

E 1446

REFERÁLVA



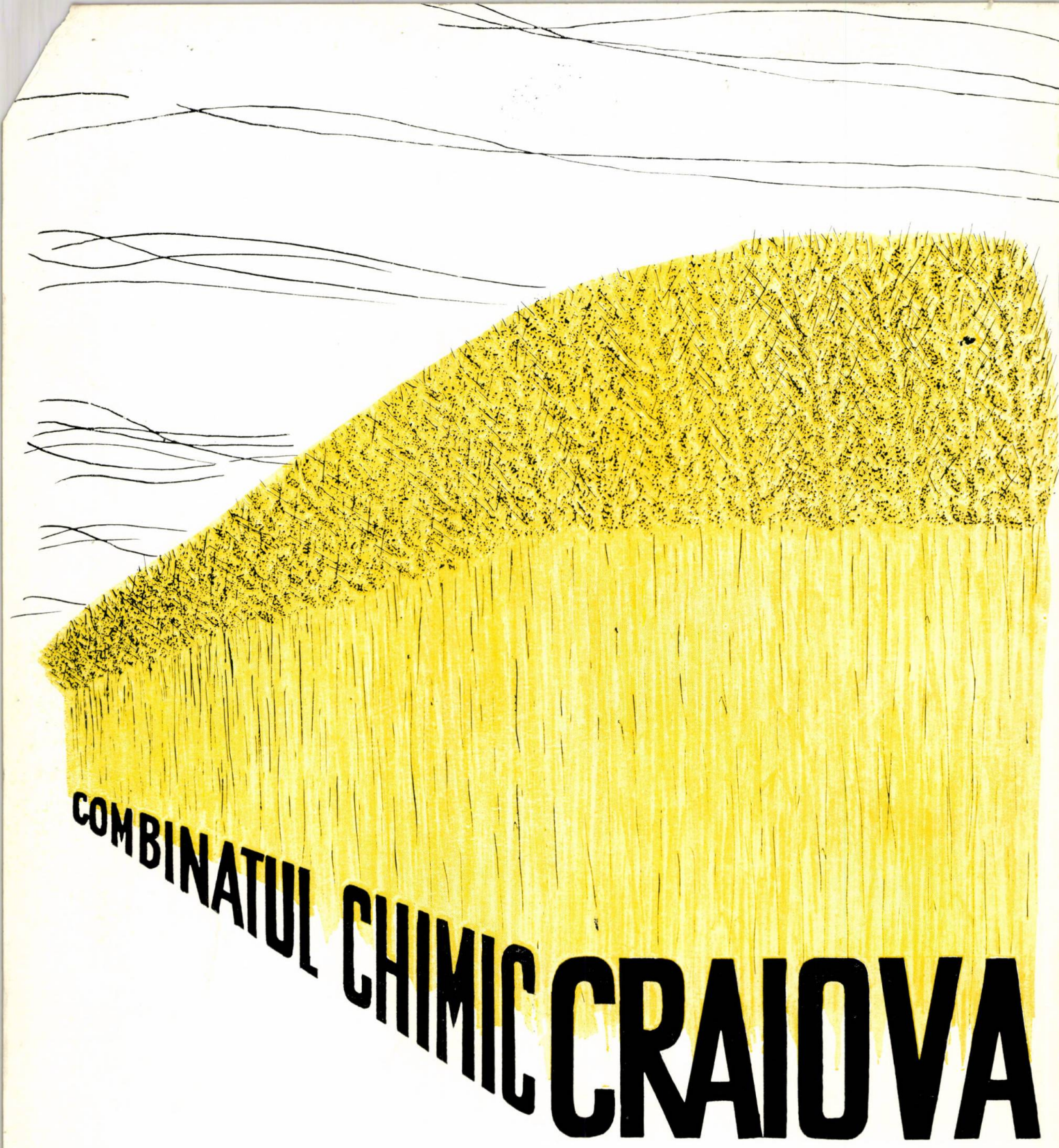
8

AUGUST 1966
Vol. 17, p. 455—517

★

BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE



COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

Produce prin chimizarea complexă a gazului metan:

Îngrăşăminte cu azot pentru agricultură: azotat de amoniu, uree, ape amoniacale, amoniac lichid.

Grupul produselor organice pentru industria de sinteză şi a materialelor plastice, ca: acid acetic, butanol, acetat de vinil monomer, poliacetat de vinil-emulsie, polivinil alcool.

ORSZÁGOS HÚSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * *	455—457	Pe calea marilor înfăptuiri ale cincinalului
* * *	458—459	A III-a Conferinţă republicană de chimie, 27—30 iunie 1966
S. ŞERBAN, D. GOIDEA şi N. ANGHEL	460—464	Amonoliza izobutenei la metacrilonitril
M. ANDONIAN şi T. SIMIONESCU	465—467	Procedeu simplificat de obţinere a 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propanului de puritate avansată
J. GOLDŞTEIN	468—469	Instalaţie de obţinere a seleniului pur
I. NIEDERKORN, R. TEODORESCU şi C. IANCULESCU	470—476	Contribuţii la studiul obţinerii siliciului de înaltă puritate sub formă de bare
F. OLARU, A. TRIANDAF, V. MAVROMATI, D. DUMBRAVĂ şi C. NETEJORU	477—481	Prelucrarea minereurilor de silicat de mangan
I. CIOLAN, A. CORNILESCU, P. SZABO, G. CREŢU, L. ZAHARESCU, D. LIPMAN şi N. PREDA	482—485	Purificarea prin cristalizare continuă a carbonatului de etilenă din soluţie glicolică
L. BADEA	486—489	Determinarea coeficientului de transfer de substanţă între fluid şi particule în strat fluidizat, în regim nestaţionar
I. IONESCU-SOLOMON, T. CONSTANTINESCU, Şt. ENACHE şi V. GAMENŢI	490—493	Contribuţii la dozarea produsului Cignolin (un procedeu volumetric pentru determinarea cantitativă a 1,8-dihidroxi-9-antranolului)
C. UNGUREANU şi D. COMŞULEA	494—496	Analiza spectrală a electrocorindonului normal
M. PAVLOVSCHI	497—499	O nouă metodă pentru analiza unor produse petroliere cu punct înalt de fierbere şi a unor produse cocsochimice utilizate la fabricarea negrului de fum
PROTECŢIA MUNCII		
I. GRIGORESCU şi GH. TOBĂ	499—501	Clorura de vinil. Aspecte de toxicologie industrială
SCURTE COMUNICĂRI		
N. ARSENESCU şi O. MAIOR	501—502	Săruri de ariltiazationiu. Acţiunea monoclorurii de sulf asupra fenilhidrazinei, β-fenilhidroxilaminei şi cupferonei
B. CALMANOVICI	502—503	Cu privire la spectrele de absorbţie UV ale O,O-dimetil-S-(N-metil-metilcarbamoil)-ditiofosfat şi O,O-dimetil-S-carbetoximetil-ditiofosfat
A. CORMOŞ şi O. IVANCIU	503—504	Analiza complexometrică a unui amestec de oxizi de cadmiu, magneziu, mangan
CRONICĂ	504	
DOCUMENTARE	505—514	
INFORMAŢII ECONOMICE	515—516	
CĂRŢI NOI	517	

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membruc orespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat., ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă: Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ „Azochim". Vedere parţială a fabricii de amoniac.

Our frontcover shows a view of the nitrogenous fertilizers combine "Azochim" from Piatra Neamţ. Partial view of the ammonia factory.

Фото на 1-ой обложке: Химический комбинат Пятра Нямц «Азохим». Частный вид фабрики аммиака.

UZINA DE ANVELOPE

DANUBIANA

București — Prelungirea șos. Olteniței nr. 181, Raionul N. Bălcescu — Telex nr. 276

Produce :

ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER

PENTRU

AUTOCAMIOANE — AUTOBUZE — TROLEIBUZE — TRACTOARE

Danubiana

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY

Contents

* * *,
Towards the great achievements of the five-year plan 455
* * *,
The III-rd Republican conference of chemistry, June 27—30, 1966 ... 458
S. ŞERBAN, D. GOIDEA and N. ANGHEL,
The ammonolysis of isobutene to metacrylonitrile 460
M. ANDONIAN and T. SIMIONESCU,
A simplified method of obtaining 2,2-bis-(4-hydroxiphenyl) propane of advanced purity 465
J. GOLDŞTEIN
An installation for obtaining pure selenium 468
I. NIEDERKORN, R. TEODORESCU and C. IANCULESCU,
Contributions to the study of the obtention of high-purity silicium in bar form.. 470
F. OLARU, A. TRIANDAF, V. MAVROMATI, D. DUMBRAVĂ and C. NETEJORU,
Processing the manganese silicate ores 477
I. CIOLAN, A. CORNILESCU, P. SZABO G. CREŢU, L. ZAHARESCU, D. LIPMAN and N. PREDA,
The purification by continuous crystallization of the ethylene carbonate from the glycolic solution 482
L. BADEA,
Determining the substance transfer coefficient between the fluid and particles in fluidified layer under non-stationary regime conditions 486
I. IONESCU SOLOMON, T. CONSTANTINESCU ŞT. ENACHE and V. GAMENŢI,
Contributions to the determination of the cignolin product 490
G. UNGUREANU and D. COMŞULEA,
The spectral analysis of normal electrocorundum 494
M. PAVLOVSCHI,
A new method for the analysis of some oil products with high boiling point and of some coke-based chemical products used to manufacture carbon black 497
LABOUR PROTECTION
I. GRIGORESCU and GH. TOBĂ,
The vinyl chloride. Industrial toxicology aspects 499
BRIEF REPORTS
N. ARSENESCU and O. MAIOR,
Arylthiasationium salts. The action of sulphur monochloride on phenyl-hydrazine, β-phenyl hydroxilamine and cupferone 501
B. CALMANOVICI,
Concerning the U.V. absorption spectra of O,O-dimethyl-S-(N-methyl-methyl-carbamoyl)-ditiophosphate and O,O-dimethyl-S-carbet-oximethyl-dithiophosphate .. 502
A. CORMOŞ and O. IVANCIU,
The complexometric analysis of a mixture of cadmium, magnesium and manganese oxides 503

CHRONICLE 504
DOCUMENTATION 505
ECONOMIC NEWS 515
NEW BOOKS 517

S. Şerban, D. Goidea and N. Anghel: **The ammonolysis of isobutene to metacrylonitril**

The paper presents the synthesis of metac ylonitrile by the ammonolysis of isobutene with and without oxygen addition.
It his described the laboratory equipment for the oxydative ammonolysis, the catalysts used and the working conditions.
The experimental results concerning the influence of temperature, contact time, reactant ratio on the total conversion of isobutene, the conversion of isobutene to metacrylonitrile and secondary products are presented in graph form.
The apparent order of the ammonolysis reaction referred to isobutene, the apparent activation energies and the frequency factor have been calculated on the basis of experimental data.

Rev. Chim. 17, 8, p. 460
D. C. 547.391.1.339.2: 66.095.8: 547.313.4

M. Andonian and T. Simionescu: **A simplifled way of obtaining the 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl) propane of advanced purity**

The paper deals with the purification part of the bisphenol A. The latest recrystallization technique of the residues from the distillation of excess phenol leads to a very simplified preparation method of this product.
The manufacturing scheme by phases is also given.

Rev. Chim. 17, 8, p. 465
D. C. 547.562.1: 532.78: 678.673

J. Goldştein: **An installation for obtaining pure selenium**

The author describes a new installation for obtaining pure selenium (99.995% Se) meeting the requirements of the semiconductors industry. This is achieved by purifying the indigenous technical selenium by chemical processes with sodium sulphite and finally by ion exchange.

Rev. Chim. 17, 8, p. 468
D. C. 669.776.621.315.592

I. Niederkorn, R. Teodorescu and C. Ianculescu: **Contributions to the study of the obtention of high-purity silicium in bar form**

The results are given of studies concerning the reduction of $HSiCl_3$ with H_2 in order to obtain the high-purity silicium required for the manufacture of semi-conductor devices. After presenting the thermodynamic data concerning the equilibrium state and the theoretical yields of the reduction of $HSiCl_3$ to Si, a comparison is drawn between the data calculated and the experimental results obtained by the authors as concerns the variation in yield and the precipitation yield as related to the concentration ratio $H_2/HSiCl_3$ on the one hand and the data obtained by several researchers on the other. The necessity of obtaining silicium deposits in bar form is stressed and the influence of the working concentrations and their variation on the structure and aspects of bars is described. Some information is also given concerning the experimental installation, the measuring and control systems with special reference to the main part, the reactor.

Rev. Chim. 17, 8, p. 470
D. C. 621.315.592: 669.782.

F. Olaru, A. Triandaf, V. Mavromati, D. Dumbravă and C. Netejoru: **Processing the manganese silicate ores**

The paper presents the results obtained from the experiments carried out in the laboratories of the Bucharest Chemical Research Institute for establishing a technology allowing to turn to account the manganese and the iron from a poor manganese ore (silicious ore) from our country. Three processing variants of the silicious manganese ore have been tested, namely:
(1) The sulphidizing melting in electric furnace;
(2) Chlorination;
(3) Desiliciation with alkalies.
The experiments carried out for turning to account the manganese and the iron from a poor manganese ore have shown the possibility of an industrial-scale application of variants 1 and 2.

Rev. Chim. 17, 8, p. 477
D. C. 669.743.115

I. Ciolan, A. Cornilescu, P. Szabo, G. Creţu, L. Zaharescu, D. Lipman and N. Preda: **The purifIcation by continuous crystallisation of the ethylene carbonate from the glycolic solution**

The paper contains the description of an installation for the continuous crystallisation in counterflow used for purifying the ethylene carbonate from the glycolic solution. The testing of this installation allowed to obtain a series of results of technological character which are presented.
Rev. Chim. 17, 8, p.

Rev. Chim, 17, 8, p. 482
D. C. 532.78: 547.313.2'126.4.05

L. Badea: **Determining the substance transfer coeffIcient between the fiuid and particles in fiuidifled layer under non-stationary regime conditions**

The paper presents the way of determining the substance transfer cœfficient betwen the fluid and the particles in fluidified layer both in stationary and non-stationary regimes.
A thin fluidified layer in which the mixture of the particles is rapid and complete and that of the fluid neglective has been considered.
Based on the mentioned considerations the author established the calcul us equations of the substance transfer cœfficient for the stationary and non-stationary regime as related to the transferred component flow, the particle mass in the layer, the fluid flow, the partial pressures of the fluid component at the layer inlet, at the layer outlet and at the equilibrium.

Rev. Chim. 17, 8, p. 486
D. C. 66. 096. 5. 001. 2

Содержание

***,
К большим достижениям пятилетнего плана 455

***,
IIIая Республиканская Конференция по химии, 27—30 июня 1966 г. 458

С. ШЕРБАН, Д. ГОЙДЯ и Н. АНГЕЛ:
Аммонолиз изобутилена до метакрилонитрила..... 460

М. АНДОНИАН и Т. СИМИОНЕСКУ:
Упрощенный способ получения 2,2-бис-(4-гидроксифенил) пропана высокой чистоты 465

Ж. ГОЛЬДШТЕЙН:
Установка для получения чистого селена 468

И. НИЕДЕРКОРН, Р. ТЕОДОРЕСКУ и К. ЯНКУЛЕСКУ:
К вопросу получения сверхчистого кремния в виде стержней.. 470

Ф. ОЛАРУ, А. ТРИАНДАФ, М. МАВРОМАТИ, Д. ДУМБРАВЭ и К. НЕТЕЖОРУ:
Переработка руд силиката марганца 477

И. ЧОЛАН, А. КОРНИЛЕСКУ, П. САБО, Г. КРЕЦУ, Л. ЗАХАРЕСКУ, Д. ЛИПМАН и Н. ПРЕДА:
Очистка карбоната этилена непрерывной кристаллизацией из гликольного раствора..... 482

Л. БАДЯ:
Определение коэффициента передачи вещества между флюидом и частицами в псевдосжиженном слое в неустойчивом режиме 486

И. ИОНЕСКУ СОЛОМОН, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Щт. ЭНАКЕ и В. ГАМЕНЦИ:
К вопросу определения продукта сигнолин 490

К. УНГУРЯНУ и Д. КОМЩУЛЯ:
Спектральный анализ обычного электрокорунда...... 494

М. ПАВЛОВСКИЙ:
Новый метод определения нефтепродуктов с высокой точки кипения и коксохимических продуктов, используемых в производстве сажи 497

ОХРАНА ТРУДА

И. ГРИГОРЕСКУ и Г. ТОБЭ:
Винилхлорид. Аспекты промышленной токсикологии..... 499

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. АРСЕНЕСКУ и О. МАЙОР:
Соли арилтиазатиония. Действие монохлорида серы на фенилгидразин, β-фенилгидроксиламин и купферон 501

Б. КАЛМАНОВИЧ:
У ф-спектры поглощения O,O-диметил-S-(N-метил-метилкарбамоил)-и O,O-диметил-S-карбэтоксиметил-дитиосульфата 502

А. КОРМОШ и О. ИВАНЧУ:
Комплексометрическое определение смеси окисей кадмия, магния, и марганца 503

ХРОНИКА 504
ДОКУМЕНТАЦИЯ 505
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 515
НОВЫЕ КНИГИ 517

С. Шербан, Д. Гойдя и Н. Ангел: **Аммонолиз изобутилена до метакрилонитрила.**

В статье изложен синтез метакрилонитрила путем аммонолиза изобутилена в присутствии кислорода и без него.
Описана лабораторная установка для окислительного аммонолиза изобутилена, используемые катализаторы и рабочие условия. Графически представлены экспериментальные результаты по влиянию температуры, времени контакта и соотношения реагентов на общую конверсию изобутилена в метакрилонитрил и побочные продукты.
На основе опытных данных вычислены кажущаяся степень реакции аммонолиза по отношению к изобутилену, кажущиеся энергии активации и фактор частоты.

Rev. Chim, 17, 8, p. 460
Д. К. 547.391.1'339.2: 66.095.8: 547.313.4

М. Андониан и Т. Симионеску: **Упрощенный способ получения 2,2-бис (4-гидроксифенил) пропана высокой чистоты.**

В работе описана очистка бис-фенола А. Выбранный способ перекристаллизации остатка при дистилляции избыточного фенола ведет к более простому способу получения этого продукта. Представлена схема получения по фазам.

Rev. Chim. 17, 8, p. 465
Д. К. 547.562.1: 532.78: 678.673

Ж. Гольдштейн: **Установка для получения чистого селена.**

Описана новая установка для получения чистого селена (99,995%), используемого в полупроводниковой промышленности. Технический селен румынского происхождения очищается химическими способами при помощи сульфата натрия и в окончательной фазе ионообменом.

Rev. Chim. 17, 8, p. 468
Д. К. 669.776:621.315.592.

И. Ниедеркорн, Р. Теодореску и К. Янкулеску: **К вопросу получения сверхчистого кремния в виде стержней.**

В работе изложены результаты изучения восстановления $HSiCl_3$ водородом ввиду получения высокочистого кремния для полупроводниковых устройств. После краткого очерка термодинамических данных по равновесному состоянию и теоретических выходов восстановления $HSiCl_3$ до Si, авторы сравнивают вычисленные данные и результаты по изменению выхода и скорости отложения в зависимости от соотношения $H_2/HSiCl_3$ с данными, полученными другими авторами. Отмечается необходимость получения отложений кремния в виде стержней, а также влияние рабочих концентраций и и их изменения на структуру и внешний вид стержней. Описаны рабочая установка, измерительно-контрольные системы и — более детально — главная часть установки, а именно реактор.

Rev. Chim. 17, 8, p. 470
Д. К. 621.315.592: 669.782

Ф. Олару, А. Триандаф, В. Мавромати, Д. Думбравэ и К. Нетежору: **Переработка руд силиката марганца.**

В работе представлены результаты исследований, поставленных в Химическом исследовательском институте в Бухаресте в целях оформления технологии использования марганца и железа из румынской бедной кремневомарганцевой руды.
Были испытаны три варианта переработки кремнистой руды, а именно: 1. Сульфидирующая плавка в электропечи; 2. Хлорирование и 3. Обескремнивание при помощи щелочей.
Испытания показали, что варианты 1 и 2 могут быть применены в промышленном масштабе.

Rev. Chim. 17, 8, p. 477
Д. К. 669.743.115

И. Чиолан, А. Корнилеску, П. Сабо, Г. Крецу, Л. Захареску, Д. Липман и Н. Преда: **Очистка карбоната этилена непрерывной кристаллизацией из гликольного раствора.**

В работе описана непрерывная противоточная кристаллизационная установка для очистки карбоната этилена из гликольного раствора. Представлены технологические данные, полученные при испытании установки.

Rev. Chim. 17, 8, p. 482
Д. К. 532.78: 547.313.2'126.4.05

Л. Бадя: **Определение коэфициента передачи вещества между флюидом и частицами в псевдосжиженном слое в неустойчивом режиме.**

В статье рассматривается способ определения коэффициента передачи вещества между флюидом и частицами псевдосжиженного слоя при устойчивом и неустойчивом режимах. Рассматривается тонкий псевдосжиженный слой, в котором смешение частиц происходит полностью и быстрыми темпами, а смешение флюида является ничтожным.
На основе приведенных соображений были установлены расчетные уравнения для коэффициента передачи вещества в устойчивом и неустойчивом режимах, массы частиц в слое, дебита флюида, частичных давлений компонента в флюиде при поступлении в слой, при выходе из слоя и в состоянии равновесия.

Rev. Chim. 17, 8, p. 486
Д. К. 66.096.5.001.2

Inhalt

* * *,
Der Weg zu den grossen Errungenschaften des Fünfjahresplanes 455

* * *,
Die III-te Republikanische Chemietagung, 27—30. Juni 1966 458

S. ŞERBAN, D. GOIDEA und N. ANGHEL,
Die Ammonolyse des Isobutylens zu Methacrylonitril 460

M. ANDONIAN und T. SIMIONESCU,
Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von hochreinem 2,2-bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan 465

J. GOLDŞTEIN,
Anlage zur Herstellung von reinem Selen 468

I. NIEDERKORN, R. TEODORESCU und C. IANCULESCU,
Beiträge zum Studium der Herstellung von hochreinem Silicium in Barren 470

F. OLARU, A. TRIANDAF, V. MAVROMATI D. DUMBRAVĂ und C. NETEJORU,
Die Verarbeitung der Mangansilikat-Erze 477

I. CIOLAN, A. CORNILESCU, P. SZABO, G. CREŢU, L. ZAHARESCU, D. LIPMAN und N. PREDA,
Die Reinigung des Äthylencarbonats durch kontinuierliche Kristallisierung aus einer Glykollösung 482

L. BADEA,
Die Bestimmung des Massenübertragungskoeffizienten zwischen einem Fluid und den festen Teilchen in der Wirbelschicht in nichtstationärem Regime 486

I. IONESCU-SOLOMON, T. CONSTANTINESCU ŞT. ENACHE und V. GAMENŢI,
Beiträge zur Bestimmung des Produktes Cignolin 490

C. UNGUREANU und D. COMŞULEA,
Die Spektralanalyse des normalen Elektrokorundes 494

M. PAVLOVSCHI,
Eine neue Bestimmungsmethode für Erdölprodukte mit hohem Siedepunkt und kokschemischen Produkten zur Herstellung von Russ 497

ARBEITSSCHUTZ

I. GRIGORESCU und GH. TOBĂ,
Vinylchlorid. Aspekte der industriellen Toxikologie 499

KURZREFERATE

N. ARSENESCU und O. MAIOR,
Arylthiazathioniumsalze. Die Reaktion des Schwefelmonochlorids mit Phenylhydrazin, β-Phenyl-hydroxylamin und Kupferon 501

B. CALMANOVICI,
Die UV-Absorbtionsspektren des O,O-Dimethyl-S-(N-methyl-methylcarbamoyl)-dithiophosphats und des O,O-Dimethyl-S-carbäthoxy-methyl-dithiophosphats .. 502

A. CORMOŞ und O. IVANCIU,
Die komplexometrische Bestimmung eines Gemisches von Cadmium-, Magnesium- und Manganoxyden 503

CHRONIK 504
DOKUMENTIERUNG 505
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 515
NEUE BÜCHER 517

S. Şerban, D. Goidea und N. Anghel: **Die Ammonolyse des Isobutylens zu Methacrylonitril**

Im Artikel ist die Synthese des Methacrylonitrils durch die Ammonolyse des Isobutylens mit und ohne Sauerstoffzusatz dargelegt.
Die Verfasser beschreiben die Laboranlage zur oxydativen Ammonolyse des Isobutylens, die verwendeten Katalysatoren und Arbeitsbedingungen. Die Versuchsergebnisse über den Einfluss von Temperatur, Kontaktzeit und Reagenzienverhältnis auf die Gesamtkonversion des Isobutylens, sowie auf die Konversion zu Methacrylonitril und Nebenprodukte werden in Form von Diagrammen dargestellt.
Auf Grund der Versuchsergebnisse wurden die scheinbaren Order der Ammonolysereaktion in Bezug auf das Isobutylen, die scheinbaren Aktivierungsenergien, sowie der Frequenzfaktor berechnet.

Rev. Chim. 17 8, p 460
D. K. 547. 547.391.1'339.2: 66.095.8: 547.313.4.

M. Andonian und T. Simionescu: **Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von hochreinem 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)-propan**

Es wird die Reinigung des bis-Phenols A beschreiben. Das gewählte Rekristallisierungsverfahren des Rückstandes von der Destillierung des Phenolüberschusses führt zu einem sehr vereinfachten Verfahren zur Herstellung dieses Produktes. Es werden die Phasen des Herstellungsschemas dargelegt.

Rev. Chim. 17, 8, p. 465
D. K. 547.562.1: 532.78: 678.673

J. Goldştein: **Anlage zur Herstellung von reinem Selen**

Es wird eine neue Anlage zur Herstellung von reinem Selen (99,995%) für die Halbleiterindustrie beschrieben. Das inländische technische Selen wird durch chemischen Verfahren mittels Natriumsulfit und Endreinigung mittels Ionenaustauschern auf die genannte Reinheit gebracht.

Rev. Chim. 17, 8, p. 468
D. K. 669.776: 621.315.592

I. Niederkorn, R. Teodorescu und C. Ianculescu: **Beiträge zum Studium der Herstellung von hochreinem Silicium in Barren**

Die Verfasser beschreiben die Ergebnisse der Versuche zur Reduktion von $HSiCl_3$ mit Wasserstoff zwecks Erzeugung von hochreinem Silicium zur Herstellung von Halbleiter-Vorrichtungen. Nach Darlegung der thermodynamischen Angaben über den Gleichgewichtszustand und die theoretischen Reduktionsausbeuten des $HSiCl_3$ zu Si, vergleichen die Verfasser die berechneten Angaben und die Ergebnisse der Veränderung der Ausbeute und Niederschlagsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verhältnis $H_2/HSiCl_3$ mit den Angaben anderer Forscher. Es wird die Notwendigkeit der Herstellung von Silicium in Barren, sowie der Einfluss der Arbeitskonzentrationen und deren Veränderung auf die Struktur und das Aussehen der Barren hervorgehoben. Die Verfasser beschreiben die Anlage, die Mess- und Prüfsysteme sowie — eingehend — den Reaktor, als wichtigster Teil der Anlage.

Rev. Chim. 17, 8, p. 470
D. K. 621.315.592: 669.782

F. Olaru, A. Triandaf, V. Mavromati, D. Dumbravă und C. Netejoru: **Die Verarbeitung der Mangansilikat-Erze**

Im Artikel sind die Ergebnisse der im Laboratorium des Chemischen Forschungsinstitutes Bukarest durchgeführten Arbeiten zur Herstellung einer Technologie zwecks Verwertung von Mangan und Eisen aus einem inländischen armen Mangansilikat-Erz, beschreiben. Es wurden drei Varianten zur Verarbeitung des Manganerzes untersucht u.zw.: 1.) Sulfidierendes Rösten im elektrischen Ofen; 2) Chlorierung und 3) Entkieselung mittels Alkalien.
Die Versuche zeigten, dass die Varianten 1 und 2 grosstechnische Anwendung finden können.

Rev. Chim. 17, 8, p. 477
D. K. 669.743,115

I. Ciolan, A. Cornilescu, P. Szabo, G. Creţu, L. Zaharescu, D. Lipman und N. Preda: **Die Reinigung des Äthylencarbonats durch kontinuierliche Kristallisierung aus einer Glykollösung**

Im Artikel wird eine kontinuierliche Kristallisierungsanlage im Gegenstrom zur Reinigung des Äthylencarbonats in Glykollösung beschrieben. Die Anlage lieferte eine Reihe von technologischen Ergebnissen die von den Autoren dargelegt sind.

Rev. Chim. 17, 8, p. 482
D. K. 532.78:547.313.2'126.4.05

L. Badea: **Die Bestimmung des Massenübertragungskoeffizienten zwischen einem Fluid und den festen Teilchen in der Wirbelschicht in nichtstationärem Regime**

Im Artikel wird die Bestimmung des Massenübertragungskoeffizienten zwischen einem Fluid und den festen Teilchen in der Wirbelschicht in stationärem und nichtstationärem Regime dargelegt. Es wird eine dünne Wirbelschicht betrachtet, in welcher die Vermischung der Teilchen komplett und schnell verläuft, während die des Fluids vernachlässigt werden kann.
Auf Grund der erwähnten Betrachtungen wurden die Berechnungsgleichungen für den Massenübertragungskoeffizienten in stationärem und nichtstationärem Regime in Abhängigkeit von den folgenden Parametern bestimmt: Durchflussmenge der übertragenen Komponenten, Teilchenmasse in der Schicht, Durchflussmenge des Fluids, partielle Drücke der Komponente im Fluid am Eingang in die Wirbelschicht, am Austritt und unter Gleichgewichtsbedingungen.

Rev. Chim. 17, 8, p. 486
D. K. 66.096.5.001.2

Sommaire

* * *

Sur le chemin des grandes réalisations du plan quinquennal 455

* * *

La III-ème Conférence Républicaine de Chimie, 27—30 1966..... 458

S. ŞERBAN, D. GOIDEA et N. ANGHEL,
Ammonolyse de l'isobutène en méthacrylonitrile 460

M. ANDONIAN, T. SIMIONESCU,
Procédé simplifié d'obtention du 2,2 bis-(4-hydroxyphényl)-propane de haute pureté..... 465

J. GOLDŞTEIN,
Installation pour l'obtention du sélénium pur..... 468

I. NIEDERKORN, R. TEODORESCU, C. IANCULESCU,
Contribution à l'étude de l'obtention du silicium de haute pureté sous forme de barres 470

F. OLARU, A. TRIANDAF, V. MAVROMATI, D. DUMBRAVĂ et C. NETEJORU,
Traitement des minérais de silicate de manganèse 477

I. CIOLAN, A. CORNILESCU, P. SZABO, G. CRETZU, L. ZAHARESCU, D. LIPMAN, N. PREDA,
Purification par cristallisation continue du carbonate d'éthylène d'une solution glycolique 482

L. BADEA,
Détermination du cœfficient de transfert de substance entre fluide et particules en couche fluidisée, en régime non stationnaire 486

I. IONESCU SOLOMON, T. CONSTANTINESCU ŞT. ENACHE, V. GAMENŢI,
Contribution au dosage du produit cignoline 490

C. UNGUREANU et D. COMŞULEA,
Analyse spectrale de l'électrocorindon normal 494

M. PAVLOVSCHI,
Nouvelle méthode pour l'analyse de produits pétroliers à haut point d'ébullition et de produits chimiques de cokéfaction utilisés à la fabrication du noir de carbone 497

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

I. GRIGORESCU et GH. TOBĂ,
Chlorure de vinyle. Aspects de la toxicologie industrielle 499

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. ARSENESCU et O. MAIOR,
Sels d'arylthiazathionium. Action du monochlorure de soufre sur la phénylhydrazine, la β-phénylhydroxylamine et la cupférone 501

B. CALMANOVICI,
Sur les spectres d'absorption U.V. du O,O-diméthyl-S-(N-méthyl-méthylcarbamoyle)-dithiophosphate et du O,O diméthyl-S-carbétoxy-méthyl-dithiophosphate .. 502

A. CORMOŞ et O. IVANCIU,
Analyse complexométrique d'un mélange d'oxydes de cadmium, de magnésium et de manganèse 503

CHRONIQUE..... 504
DOCUMENTATION 505
INFORMATIONS ÉCONOMIQUE 515
LIVRES NOUVEAUX 517

S. Şerban, D. Goidea et N. Anghel: **Ammonolyse de l'isobutène en méthacrylonitrile**

On traite de la synthèse du méthacrylonitrile par ammonolyse de l'isobutène avec ou sans addition d'oxygènes. On décrit l'installation de laboratoire pour l'amonolyse oxydante de l'isobutène, les catalyseurs utilisés et les conditions de travail. Les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la température, du temps de contact, du rapport entre les réactifs, sur la conversion totale de l'isobutène, sur celle de l'isobutène en méthacrylonitrile et en produits secondaires sont présentés sous forme de graphiques. Sur la base des données espérimentales, on a calculé l'ordre apparent de la réaction d'ammonolyse rapporté à l'isobutène, les énergies apparentes d'activation et le facteur de fréquence.

Rev. Chim. 17, 8, p. 460
C. D. 547.391.1'339.2: 66.095.8: 547.313.4.

M. Andonian et T. Simionescu: **Procédé simplifié d'obtention du 2,2-bis-[4-hydroxyphényl] propane à haute pureté**

Le présent travail a pour objet la partie de purification du bis-phénol A. Le dernier procédé choisi pour la recristallisation du résidu de la distillation de l'excès de phénol conduit à un procédé très simplifié de préparation de ce produit.
On donne aussis le schéma de fabrication par phase.

Rev. Chim. 17, 8, p. 465
C. D. 547.562.1: 532.78: 678.673

J. Goldstein: **Installation pour l'obtention du sélénium pur**

On décrit une nouvelle installation pour l'obtention du sélénium pur à 99,995% Se, adéquat pour l'industrie des semi-conducteurs, par purification du sélénium technique indigène par des procédés chimiques d'addition de sulfite de sodium et, à la fin, par échange d'ions.

Rev. Chim. 17, 8, p. 468
C. D. 669.776: 621.315.592

I. Niederkorn, R. Teodorescu et C. Ianculescu: **Contribution à l'étude de l'obtention du silicium de haute pureté sous forme de barres**

On expose les résultats de l'étude de la réduction de $HSiCl_3$ à l'aide de H_2, afin d'obtenir du silicium de haute pureté nécessaire à la fabrication des dispositifs semiconducteurs. Après une présentation des données thermodynamiques sur l'état d'équilibre et les rendements théoriques de la réduction de $HSiCl_3$ en Si, on fait une comparaison entre les données calculées et le résultat des expérimentations obtenues par les auteurs sur la variation du rendement et de la vitesse du dépôt en function du rapport des concentrations $H_2/HSiCl_3$ et sur les données obtenues par d'autres chercheurs. On montre la nécessité d'obtenir le silicium sous forme de barres ainsi que l'influence des concentrations de travail et de leur variation sur la structure et l'aspect des barres. On décrit l'installation, les systèmes de mesure et contrôle et, de façon plus détaillée, le réacteur.

Rev. Chim. 17, 8, p. 470
C. D. 621.315.592: 669.792

F. Olaru, A. Triandaf, V. Mavromati, D. Dumbravă et C. Netejoru: **Traitement des minerais de silicate de manganèse**

On présente les résultats obtenus à la suite des expérimentations effectuées au laboratoire de l'Institut de recherches chimiques — Bucarest, afind'établir une technologie qui permette de valoriser le manganèse et le fer d'un minerai pauvre de manganèse (minerai silicieux) de notre pays.
On a expérimenté trois variantes de traitement du minerai siliceux de manganèse:

1. Fusion sulfurante au four électrique
2. Chloruration
3. Désilication aux alcalis

Les expérimentations effectuées en vue de la valorisation du manganèse et du fer d'un minerai pauvre de manganèse on révélé des possibilités d'application à l'échelle industrielle des variantes 1 et 2.

Rev. Chim. 17, 8, p. 477
C. D. 669.743.115

I. Ciolan, A. Cornilescu, P. Szabo, G. Cretzu, I. Zaharescu, D. Lipman et N. Preda: **Purification par cristallisation continue du carbonate d'étylène d'une solution glycolique**

L'article décrit une installation de cristallisation continue en contre-courant, utiilisée à la purification du carbonate d'éthylène d'une solution glycolique
A la suite de l'expérimentation de l'installation, on a recueilli beaucoup de résultats à caractère technlogique qui sont présentés.

Rev. Chim. 17, 8, p. 482
C. D. 532. 78: 547.313.2'126.450.

L. Badea: **Détermination du coeffficient de transfert de substance entre fiuide et particules en couche fiuidisée, en régime non stationnaire**

L'article décrit le mode de détermination du cœfficient de transfert de substance entre fluide et particules, en régime stationnaire et en régime non stationnaire.
On a considéré une couche fluidisée mince dans laquell le mélange des particules est complet et rapide et où le mélange de fluide est négligeable.
Sur la base de ces considérations, on a établi les équations de calcul du cœfficient de transfert de substance pour le régime stationnaire et le régime non stationnaire en fonction du débit des composants transférés, de la masse des particules de la couche, du débit du fluide, des pressions partielles du composant dans le fluide à l'entrée dans la couche, à sa sortie et à l'équilibre.

Rev. Chim. 17, 8, p. 486
C. D. 66.096.5.001.2

PE CALEA MARILOR ÎNFĂPTUIRI ALE CINCINALULUI

Colectivele uzinelor, combinatelor, institutelor de cercetări și proiectări ale industriei chimice împreună cu întregul nostru popor sărbătoresc a 22-a aniversare a eliberării patriei noastre în condițiile traducerii în viață a marilor obiective ale celui de-al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român. Congresul, abordînd în spirit realist problemele fundamentale ale dezvoltării țării, a stabilit sarcini de bază pentru progresul material și spiritual rapid al societății noastre, în slujba propășirii poporului român.

Anul care a trecut de la lucrările Congresului al IX-lea, an bogat în înfăptuiri, confirmă hotărîrile congresului și rolul lor în accelerarea mersului înainte al societății noastre. În acest an s-a desfășurat o amplă activitate creatoare pentru justa amplasare teritorială a noilor obiective industriale, pentru creșterea producției tuturor ramurilor economiei naționale.

La capătul unui an de la Congresul al IX-lea al partidului, lucrătorii din industria chimică au îndeplinit cu succes sarcinile semestrului I al anului 1966, primul an al cincinalului: producția planificată a fost depășită cu peste 270 mil. lei, productivitatea muncii a fost realizată în proporție de 102,9%, s-au obținut circa 40 mil. lei economii peste plan în perioada ianuarie—mai 1966.

RITMURI SPORITE CELOR PREVĂZUTE ÎN DIRECTIVE

Elaborarea noului cincinal este rodul unei activități largi de o mare complexitate, desfășurate timp de aproape un an sub îndrumarea permanentă a conducerii de partid și de stat, care a examinat sistematic mersul lucrărilor și a dat indicații prețioase asupra modului de rezolvare a diferitelor probleme. Ca și în celelalte sectoare ale economiei naționale, dezbaterea în întreprinderile, institutele de cercetări și proiectări ale industriei chimice a prevederilor noului cincinal a permis găsirea de noi mijloace pentru obținerea unei producții suplimentare, atît prin punerea în valoare a rezervelor existente în întreprinderile în funcțiune, cît și prin reducerea costurilor de investiții prevăzute inițial pentru noile obiective. Ca urmare, planul cincinal aprobat de Marea Adunare Națională prevede pentru anul 1970 o creștere a producției globale a industriei chimice de 2,5 ori față de 1965 (față de 2,3 ori, prevăzut în Directivele Congresului al IX-lea), ceea ce corespunde unei medii anuale de 19,7%, ritm superior celui de 18,5% indicat în Directive.

Din producția-marfă ce se va realiza în anul 1970, numai o cincime este destinată consumului propriu, mai mult de jumătate mergînd în celelalte ramuri economice, iar un sfert la export. Aceasta ilustrează aportul tot mai mare pe care industria chimică îl aduce dezvoltării economiei noastre naționale. Astfel, agricultura va primi de aproape 4 ori mai multe îngrășăminte chimice, precum și un sortiment larg și în cantități sporite de antidăunători. Totodată, va crește și concentrația medie în substanță activă, care va ajunge în 1970 la 34,5%, față de 24,7% în 1965. Un sprijin substanțial va fi acordat industriei ușoare prin creșterea în anii cincinalului de 4 ori a producției de fibre sintetice și artificiale și realizarea lor în sortimente mai variate, care vor acoperi mai mult de patru cincimi din consumul industriei textile. Producția de materiale plastice și rășini sintetice va depăși prevederile Directivelor, ajungînd în 1970 la peste 240 000 t. Creșteri însemnate marchează și industria anorganică — acidul sulfuric, soda calcinată și caustică, care vor atinge în 1970 un nivel de 2,09 ori mai mare decît în 1965, precum și industria de celuloză și hîrtie a cărei producție va crește în anii cincinalului de 2 ori, concomitent cu obținerea de sortimente superioare, intens cerute în țară și la export.

O importanță primordială se va acorda în cincinal dezvoltării petrochimiei, una dintre ramurile cele mai tinere ale industriei chimice, dar și cu cea mai mare eficiență economică, datorită valorificării superioare a gazului metan și a produselor petroliere, al căror consum pentru chimizare va crește de peste 4 ori față de 1965. Peste 50% din volumul investițiilor destinate industriei chimice se vor aloca dezvoltării petrochimiei.

Dacă în anii șesenalului valoarea exportului de produse chimice a crescut de 4 ori, pentru 1970 se prevede o creștere de peste 3 ori față de 1965, ajungîndu-se la o pondere de aproape 17% din volumul total al exportului. De remarcat că această creștere are loc îndeosebi pe seama produselor care au un grad mai avansat de industrializare, cum sînt materialele plastice, firele și fibrele chimice, dizolvanții, aluminiul etc., al căror volum destinat exportului va crește de peste 5 ori față de 1965.

CERCETAREA — IZVORUL PROGRESULUI TEHNICO-ȘTIINȚIFIC

Dezvoltarea industriei chimice, progresul în acest important sector al economiei noastre naționale sînt strîns legate de avîntul cercetării tehnico-științifice. În expunerea cu privire la îmbunătățirea activității de cercetare științifică, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al C.C. al P.C.R., a spus: «În domeniul chimiei s-au efectuat cercetări științifice cu o largă aplicație în producție, în industria petrochimică, a materialelor plastice, a substanțelor necesare chimizării agriculturii». În această privință există exemple concludente. Bazele industriei materialelor plastice au fost puse prin cercetările făcute în țară în instalațiile-pilot realizate la uzina Dudești — ICECHIM, pentru policlorură de vinil și poliacetat de vinil, trecîndu-se apoi la instalații semiindustriale la Combinatul chimic-Tîrnăveni și la Uzinele chimice-Rîșnov. Acetilena din gaz metan a fost realizată la scară industrială tot pe baza cercetărilor efectuate în țară. De asemenea, detergenții, adezivii și o serie de antidăunători, coloranți și medicamente s-au realizat tot pe baza cercetării proprii.

O ilustrare a aportului cercetărilor este faptul că, în prezent, o mare parte din producția globală a sectorului se fabrică prin procedee elaborate sau îmbunătățite de institutele de cercetări. Numai pe baza unui singur proces tehnologic continuu elaborat de ICECHIM, pentru fabricarea detergenților de calitate corespunzătoare cerințelor pieții mondiale, se obțin anual prin export peste 10 mil. lei-valută, în afară de satisfacerea cerințelor populației și economisirea a zeci de mii de tone de grăsimi naturale.

Realizarea obiectivelor propuse de cincinal, a sarcinilor privind valorificarea largă a resurselor naturale, producția a noi tipuri de materiale plastice și fibre sintetice cu caracteristici superioare, dezvoltarea producției de îngrășăminte, biostimulatori, medicamente și alte substanțe chimice necesare economiei naționale presupun o creștere continuă a aportului cercetării științifice. Această activitate se înscrie pentru anii cincinalului în programul unitar al cercetării științifice dezbătut și aprobat în recenta plenară a Consiliului Național al Cercetării Științifice. Trecînd la înfăptuirea acestui program, oamenii de știință, cercetătorii din institutele de cercetări ale Academiei, din cele departamentale, din laboratoarele uzinale își vor aduce contribuția la dezvoltarea industriei chimice, la înflorirea economiei noastre naționale.

În domeniul științelor chimice generale programul unitar al cercetării științifice cuprinde probleme de cinetică și termodinamică chimică, de extragere și separare a metalelor rare și obținere a produselor de înaltă puritate, de coroziune și protecție contra coroziunii, precum și optimizarea proceselor fundamentale din industria chimică, cu consecințe economice importante privind mărirea randamentelor și creșterea capacității de producție. Aici sînt incluse și problemele chimiei hidrocarburilor, bazei teoretice a petrochimiei și probleme de interes teoretic fundamental pentru chimia anorganică și analitică.

Domeniul chimiei anorganice cuprinde probleme axate mai ales pe valorificarea superioară a resurselor naturale de materii prime din țară, probleme privind îmbunătățirea calității și diversificarea producției de îngrășăminte chimice. În domeniul tehnologiei chimice organice se înscriu elaborarea unor tehnologii noi care să stea la baza proiectării unora dintre uzinele prevăzute a se construi în viitor, probleme de cercetare legate de îmbunătățirea calității și diversificarea produselor destinate exportului.

În domeniul tehnologiei celulozei și hîrtiei a fost cuprinsă problema complexă a valorificării stufului din Delta Dunării, precum și probleme privind îmbunătățirea calității hîrtiei și fibrelor celulozice artificiale, cu utilizarea de ingredienți din producția internă.

Tehnologia metalelor neferoase include cercetarea unor tehnologii optime pentru valorificarea minereurilor de pirită de tip Leșul Ursului și a sienitelor nefelinice de la Ditrău, recuperarea metalelor rare și deficitare din subprodusele rezultate din metalurgia neferoasă.

În realizarea unor parametri ridicați din punct de vedere calitativ și cantitativ, un aport esențial sînt chemate să-l aducă institutele de cercetări. Activitatea de cercetare a celor cinci institute departamentale, a celor patru laboratoare centrale și 12 laboratoare uzinale, care cuprind un număr de 2 900 de lucrători, se împletește tot mai mult cu problemele concrete ale producției. La realizarea tematicii de cercetare un obiectiv major îl constituie creșterea eficienței acesteia. În acest scop forțele și mijloacele tehnice de cercetare urmează să fie concentrate pe un număr cît mai restrîns de teme, dar hotărîtoare pentru dezvoltarea în perspectivă a industriei noastre chimice.

În perioada cincinalului vor intra în producție, pe baza procedeelor elaborate de institutele de cercetări, instalații industriale pentru fabricarea anilinei, prin procedeul catalitic continuu, a unor coloranți, moderni, de mare rezistență și utilizabili la colorarea fibrelor sintetice, a produselor tensioactive neionice pentru industria petrolieră, minieră și textilă, a plastifianților etc. În același timp, o mare atenție este acordată dezvoltării laboratoarelor uzinale de pe lîngă marile combinate, acestea urmînd să fie transformate treptat în centre de cercetări de specialitate.

NOI CETĂȚI ALE CHIMIEI

Peste 50% din producția industriei chimice urmează a fi realizată în unitățile construite în perioada 1966—1970. În acest scop vor fi înălțate noi uzine și combinate, vor fi extinse cele existente, fondurile de investiții alocate ridicîndu-se la circa 32 miliarde lei, ele fiind cu 50% mai mari decît în perioada anterioară. Investițiile care se alocă industriei chimice în perioada 1966—1970 reprezintă circa 20% din totalul investițiilor pentru industrie.

În primul an al cincinalului au intrat în producție importante capacități, cum sînt fabrica de hîrtie din cadrul Combinatului de celuloză și hîrtie — Brăila, Combinatul de celuloză și hîrtie — Dej și fabrica de îngrășăminte azotoase din cadrul Combinatului de la Tîrgu Mureș. Sînt în probe tehnologice fabricile de acetat și poliacetat de vinil ale grupului organic de la Combinatul chimic — Craiova, uzina de fibre sintetice de tip lînă de la Săvinești, Uzina de negru de fum de la Pitești, fabrica de acid sulfuric din cadrul Combinatului chimico-metalurgic — Baia Mare, capacități noi pentru producerea amoniacului la Combinatul chimic — Făgăraș. În următorii ani ai cincinalului vor fi construite alte noi unități chimice: două mari combinate petrochimice la Rîmnicu Vîlcea și Pitești, un combinat de îngrășăminte chimice la Urziceni; se va începe, de asemenea, construirea unui combinat de celuloză și hîrtie la Turnu Severin.

Ceea ce caracterizează noile cetăți ale chimiei este automatizarea aproape totală a proceselor de fabricație, la unele instalații urmînd a fi introduse mașini de calculat electronice pentru optimizarea parametrilor tehnologici.

Ponderea importantă a noilor capacități în obținerea sporului de producție planificat pentru perioada 1966—1970 impune respectarea termenelor planificate de intrare în funcțiune a obiectivelor, realizarea într-un termen cît mai scurt a indicatorilor tehnico-economici proiectați. O atenție sporită se acordă, de asemenea, organizării științifice a producției și a muncii. Pe această cale se urmărește în continuare stabilirea celor mai bune metode de lucru, înlăturarea locurilor înguste, îmbunătățirea fluxului tehnologic și a randamentelor, organizarea mai bună a reviziilor și reparațiilor, întărirea asistenței tehnice la toate schimburile.

Succesele obținute de lucrătorii din industria chimică în anul care s-a scurs de la cel de-al IX-lea Congres al Partidului sînt o chezășie a viitoarelor înfăptuiri pe drumul luminos al desăvîrșirii construcției socialiste în patria noastră.

A III-A CONFERINȚĂ REPUBLICANĂ DE CHIMIE
27—30 IUNIE 1966

Conferințele republicane de chimie au devenit evenimente de seamă în viața științifică a țării noastre, dînd posibilitatea cunoașterii preocupărilor și a rezultatelor dobîndite de colectivele care activează în diferitele domenii ale științelor chimice, constituind, totodată, un valoros schimb de experiență între aceste colective. Pînă în prezent s-au organizat trei asemenea manifestări științifice: în 1962 la Cluj, în 1964 la Iași, iar între 27 și 30 iunie 1966 s-au desfășurat la Timișoara lucrările celei de-a III-a Conferințe republicane de chimie. Conferința a fost organizată de Academia Republicii Socialiste România (Secția de științe chimice), Ministerul Învățămîntului, Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Petrolului, Ministerul Industriei Alimentare, Ministerul Industriei Ușoare, Ministerul Industriei Metalurgice, Consiliul Superior al Agriculturii, Ministerul Sănătății și Prevederilor Sociale și Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor.

La lucrările conferinței au participat și delegați ai Consiliului Național al Cercetării Științifice din Republica Socialistă România.

Lucrările conferinței s-au desfășurat în localul universității din Timișoara. La conferință au participat peste 1 600 delegați din țară, specialiști în domeniul chimiei, reprezentînd institute ale academiei, ale ministerelor institute și catedre din învățămîntul superior, întreprinderi și uzine.

La lucrările conferinței au luat parte, de asemenea, 55 invitați de peste hotare, reprezentînd un număr de 15 țări, printre care: prof. Gh. Bliznakov, R. P. Bulgaria; prof. Gy. Bruckner, R. P. Ungară; prof. H. Grunze, R. D. Germană; prof. V. Gutmann, Austria; prof. S. Kirschner, S.U.A.; prof. W. Klemm, președintele Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată; prof. I. Matulis, președinte al Academiei de Științe a R.S.S. Lituaniene; sir Rudolph Peters, membru al Societății regale engleze; prof. M. Pretture, vicepreședinte al Institutului Internațional de Cataliză, Villeurbanns, Franța; prof. G. Pannetier, secretar general al Societății de chimie, Franța; prof. W. Swinarski, rector al universității din Torun, R.P. Polonă; prof. Y. Trambouze, Franța; prof. Wang-Yu, Institutul de chimie organică — Academia Sinica — Shangai.

La ședința festivă de deschidere importanța acestui eveniment științific pentru țara noastră a fost subliniată de către: acad. C. D. Nenițescu, președintele secției de științe chimice a Academiei Republicii Socialiste România; acad. C. Drăgulescu, directorul bazei de cercetări științifice din Timișoara a Academiei Republicii Socialiste România; conf. ing. I. Velea, prim-adjunct al ministrului industriei chimice; prof. I. Caragheorghe, secretar general al Ministerului Învățămîntului; L. Tămas, președintele Sfatului Popular al orașului Timișoara.

În cadrul aceleiași ședințe, acad. C. D. Nenițescu a prezentat comunicarea intitulată « Aspecte noi în chimia hidrocarburilor », care a cuprins cele mai recente realizări obținute îndeosebi în domeniul chimiei hidrocarburilor cu cicluri mari și mici.

Au fost prezentate 983 lucrări științifice originale, în cadrul următoarelor secții și subsecții:

I. Secția de chimie anorganică. În prima subsecție de combinații anorganice s-au prezentat 57 comunicări din domeniul complecșilor cu liganzi anorganici, iar în a doua s-au prezentat 62 lucrări referitoare la complecși cu liganzi organici.

II. Secția de chimie organică. Lucrările au fost repartizate pe două subsecții: în prima s-au prezentat 60 lucrări din domeniul chimiei organice preparative, iar în cea de-a doua, 52 lucrări din domeniul chimiei organice fizicale.

III. Secția de chimie fizică. Lucrările de chimie fizică au fost repartizate după profilul lor în: structură, cinetică chimică, probleme teoretice de cataliză, într-o primă subsecție, unde s-au prezentat 79 lucrări. În a doua subsecție, de termodinamică, electrochimie, coloizi, s-au comunicat 70 lucrări.

IV. Secția de chimie analitică. Lucrările au fost împărțite în două subsecții: metode gravimetrice, volumetrice, cromatografie, cu 69 lucrări, și metode optice, electrochimice, cu 61 lucrări.

V. Secția de chimie macromoleculară. Lucrările au fost repartizate, ca și în alte secții, în două subsecții, dintre care prima a cuprins 70 lucrări din domeniul sintezei și prelucrării combinațiilor macromoleculare, inclusiv elastomerii, iar în cea de-a doua s-au prezentat 24 lucrări referitoare la chimia fizică a macromoleculelor.

VI. Secția de biochimie. A cuprins 83 lucrări din domeniul biochimiei și chimiei alimentare și 74 lucrări din domeniul chimiei farmaceutice și chimiei agricole.

VII. Secția de tehnologie și inginerie chimică. Lucrările din această secție au fost împărțite în trei subsecții: tehnologie anorganică, inclusiv îngrășăminte chimice, materiale neferoase extrapure și chimia silicaților, cuprinzînd 71 lucrări. A doua subsecție, tehnologie organică, petrochimie și cataliză industrială, a cuprins 64 lucrări, iar a treia, inginerie chimică și aparataj, 57 lucrări.

În ședințe plenare s-au prezentat următoarele conferințe: Rolul tăriei donatoare a dizolvantului în chimia soluțiilor lui, prof. V. Gutmann. Aplicarea dispersiei rotatorii optice la determinarea efectului Pfeiffer al ionilor și al liganzilor optic reactivi, prof. S. Kirschner, T.R. Magnell și K.H. Pearson.Originea neconformațională a dedublării benzii ν (C—O) la unele halogenociclohexanone, prof. Gr. Chiurdoglu. Izomeria fotochimică a esterilor metalici ai acizilor 18 β- și 18 α-gliciretici, prof. Madeleine Mousseron, Max Mousseron și J. P. Chabau. Substituția electrofilă a compușilor heterociclici, prof. A. R. Katrizky. Rezultate noi în domeniul chimiei anorganice, prof. W. Klemm. Experiențe asupra biochimiei sintezei fluoroacetatului în planta australiană « *Acacia georginae* », R. K. Peters. Un nou dizolvant dipolar aprotonic, hexametilfosfotriamida, prof. H. Ulormant. Aplicațiile radioactivității în analiza chimică, prof. C. Broda. Date noi referitoare la variabilitatea chimică a plantelor și importanța lor pentru îmbunătățirea calității recoltelor, prof. M. Ionescu. Preocupări actuale în teoria legăturii chimice, prof. dr. V. Sahini. Evaluarea rezultatelor experimentale în tehnologia chimică, prof. T. Blickle. O sută de ani de la nașterea lui Alfred Werner, acad. C. Drăgulescu. Influența unei germinații prealabile asupra descompunerii hidraților succesivi ai sulfatului de beriliu. Condițiile obținerii monohidratului său, prof. G. Pannetier. Complecșii AT ca intermediari determinanți pentru dirijarea reacțiilor, prof. G. Wittig. Dezvoltarea conceptului de funcție organică într-un criteriu sistematic și teoretic universal, prof. G. Ostrogovich. Aspecte catalitice și de absorbție ale cărbunelui activat, prof. A. Swinarski, I. Siedlewski, M. Rozwadovski. Rolul structurii materiei vii în mecanismul recepționării, înregistrării și reproducerii impresiilor. Bazele unei teorii moleculare a memoriei, acad. E. Macovschi. Sinteza totală a unei protein-insuline, Wang Yu și Wang Wei Yuan. Sinteze, reacții și proprietăți fizice ale sărurilor de piriliu, conf. A. T. Balaban. Reactivi polifuncționali organo-metalici și folosirea lor în sinteză, prof. D. Ivanov. Aplicarea metodelor fizice la studiul combinațiilor de coordinație, A. V. Ablov.

După cum rezultă și din profilul secțiilor menționate, lucrările conferinței au cuprins, pe de o parte, cercetări teoretice în toate domeniile chimiei — chimie analitică, chimie anorganică, chimie fizică, chimie organică, chimie macromoleculară, iar pe de altă parte cercetări în domeniul tehnologiei chimice, al ingineriei chimice și în ramuri speciale de chimie cu interes aplicativ, chimie alimentară, chimie farmaceutică, biochimie, chimie agricolă.

Sprijinul și interesul acordat cercetărilor din domeniul chimiei în ultimii ani în țara noastră se reflectă atît în numărul mare de lucrări, în nivelul științific al acestora, cît și în orientarea cercetării spre cele mai importante domenii ale chimiei moderne: chimia polimerilor, a elementelor extrapure, cataliză eterogenă, petrochimie, mecanisme în chimie organică, structura combinațiilor chimice, analiza fizico-chimică etc. Participanții la conferință au remarcat prezența cercetării tehnologice referitoare la problemele majore ale industriei chimice, cercetări efectuate la institutele Ministerului Industriei Chimice, cît și contribuția concretă în acest domeniu a cercetătorilor din cadrul Academiei Republicii Socialiste România și a cadrelor universitare.

De asemenea, trebuie subliniate discuțiile interesante purtate pe marginea subiectelor comunicate, cît și interesul presei, televiziunii și radioului în legătură cu programul științific al conferinței.

La conferința de presă condusă de acad. C. Drăgulescu au luat cuvîntul: prof. Gr. Chiurdoglu, Belgia, prof. Av. Ablov, U.R.S.S., prof. S. Kirschner, S.U.A., prof. M. Mihailovic, R. S. F. Iugoslavia, prof. A. Swinarski, R. P. Polonă, prof. T. Blickle, R. P. Ungară, prof. H. Grunze, R. D. G., I. Matulis, U.R.S.S. și alții. Toți vorbitorii au semnalat interesul acestei manifestări pentru cunoașterea problemelor care privesc cercetarea chimică din țara noastră, cît și pentru stabilirea contactelor cu oameni de știință din Republica Socialistă România. De asemenea, vorbitorii au subliniat succesele chimiei românești în cele mai importante domenii de activitate. S-a remarcat punctul de vedere unanim în ceea ce privește buna organizare a conferinței.

În ședința festivă de încheiere au luat cuvîntul prof. acad. C. Drăgulescu, prof. A. Swinarski, prof. A. Krescov, prof. V. Gutmann, prof. S. Kirschner, prof. H. Grunze. Prof. acad. C. D. Neniţescu în cuvîntul său a prezentat o succintă analiză asupra desfășurării lucrărilor, semnalînd importanța participării la conferință a personalităților din străinătate, aportul la lucrări al tinerelor cadre de cercetători, a mulțumit, în numele participanților, comitetului de organizare din Timișoara, în frunte cu acad. C. Drăgulescu și dr. R. Vâlceanu, secretar științific al bazei de cercetări științifice din Timișoara a Academiei Republicii Socialiste România.

S. Şerban, D. Goidea şi N. Anghel

AMONOLIZA IZOBUTENEI LA METACRILONITRIL

În vederea obţinerii unui nou monomer metacrilic, care poate să constituie totodată şi un intermediar valoros, a fost abordată sinteza metacrilonitrilului prin amonoliza izobutenei.

Obţinerea metacrilonitrilului prin acilarea acetoncianhidrinei cu acetanhidrida şi piroliza produsului obţinut [1] sau prin deshidratarea intramoleculară a acetoncianhidrinei cu clorură de tionil [2] sînt metode cunoscute, însă au o aplicabilitate restrînsă. Utilizarea procedeului de obţinere a metacrilonitrilului prin amonoliza izobutenei ar putea reprezenta o cale economică de fabricare. De studiul sintezei metacrilonitrilului s-au ocupat şi M. A. Dalin cu colaboratorii [3] şi W. F. Brill împreună cu I. H. Finley [4], urmărind procesul de amonoliză oxidativă a izobutenei, primii în prezenţa unui catalizator neidentificat, iar următorii realizînd sinteza într-un tub « căptuşit» cu oxid de molibden.

În cadrul studiului amonolizei izobutenei autorii şi-au propus stabilirea variantei de amonoliză a izobutenei, influenţa diferiţilor parametri asupra conversiei, randamentelor şi selectivităţii procesului, studiul catalizatorului şi corelarea activităţii şi selectivităţii lui cu diferite caracteristici fizico-chimice, determinarea ordinului de reacţie şi a energiei aparente de activare etc. O parte dintre rezultatele acestor studii vor fi prezentate în continuare.

În principiu, amonoliza izobutenei poate fi realizată în fază gazoasă printr-o reacţie catalitică în prezenţa catalizatorilor solizi.

Procesul amonolitic poate fi condus în două moduri diferite: *a)* prin reacţia izobutenei cu amoniac, în care caz reacţia este endotermă şi *b)* prin reacţia izobutenei cu amoniac în prezenţa oxigenului, în care caz reacţia este exotermă.

Reacţia de amonoliză endotermă poate fi formulată în felul următor:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 + NH_3 \rightleftarrows CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CN + 3H_2 + 50{,}38 \text{ kcal/mol.} \quad (1)$$

Această reacţie este posibilă din punct de vedere teoretic. Pentru a demonstra teoretic posibilitatea realizării ei, din mărimile termodinamice redate în tabela 1 s-au calculat expresia constantei de echilibru K şi conversia de echilibru x.

În calcul au fost utilizate valorile căldurii de reacţie standard $H^0_{298} = 50{,}38$ kcal/mol şi ale variaţiei entropiei absolute $S^0_{298} = 54{,}25$ cal/mol.grad a reacţiei (1) calculate pe baza valorilor mărimilor termodinamice.

Reacţia (1) în care toţi constituenţii sînt gazoşi prezintă o variaţie a entalpiei:

$$\Delta H_T = 44\,613 + 15{,}96T - 0{,}0121T^2 + 3{,}193\cdot 10^{-3}T^3, \text{ cal/mol} \quad (2)$$

şi o variaţie a energiei libere:

$$\Delta G_T = 44\,613 - 15{,}96T\cdot \ln T + 0{,}0121T^2 - 3{,}193\cdot 10^{-6}T^3 + 45{,}7T, \text{ cal/mol.} \quad (3$$

Tabela 1

MĂRIMILE TERMODINAMICE ALE SUBSTANŢELOR CARE IAU PARTE LA PROCESUL DE AMONOLIZĂ

Substanţa	Coeficienţii ecuaţiei $Cp = f(T)$				ΔH_{298° kcal/mol	S_{298° cal/mol. grd.	Literatură
	a	$b\cdot 10^3$	$c\cdot 10^6$	$c'\cdot 10^{-5}$			
$CH_2=C(CH_3)CH_3$	5,331	60,24	—18,14	—	— 3,343	70,17	[5]
NH_3	6,187	7,887	— 0,728	—	—11,04	46,01	[6]
H_2	6,946	—0,199	0,480	—	0	31,21	[6]
$CH_2=C(CH_3)CN$	6,570*	44,74*	—11,16*	—	36,0*	76,70*	[6]*
H_2O	7,17	2,56	—	0,08	—57,797	45,106	[6]
O_2	8,643	0,202	—	—1,03	0	49,003	[6]

* Mărimi calculate după tabelele-anexă din [6].

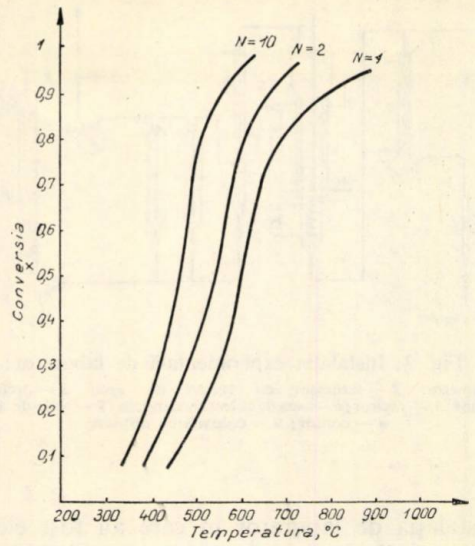


Fig. 1. Dependența conversiei la echilibru x de temperatură și de diferite valori ale cantității de amoniac N.

Cunoscînd că:

$$\Delta G_T = -4{,}55T10\,g\cdot K_p \qquad (4)$$

și înlocuind în aceasta valoarea expresiei variației energiei libere cu temperatura, se obține dependența constantei de echilibru K_p de temperatură, care este:

$$\log K_p = -\frac{10\,250}{T} + 8{,}09\,\log T - 0{,}00266\,T + \\ + 0{,}702\cdot 10^{-6}\,T^2 - 10{,}05 \qquad (5)$$

Aplicînd legea acțiunii maselor reacției (1), expresia constantei de echilibru se scrie sub forma:

$$K_p = \frac{p_{MAN}\cdot p_{H_2}^3}{p_{i\text{-}C_4H_8}\cdot p_{NH_3}}. \qquad (6)$$

Dacă se notează conversia izobutenei în metacrilonitril (MAN) cu x și cu N, moli de amoniac raportați la 1 mol izobutenă, la o presiune de o atmosferă, în final, pentru constanta de echilibru se obține relația:

$$K_p = \frac{27x^4}{(1+N+2x)^2\,(1-x)\,(N-x)} \qquad (7)$$

Rezolvînd împreună ecuațiile (5) și (7) se obține dependența conversiei la echilibrul x de temperatură, pentru valori diferite ale cantității de amoniac ($N = 1$, $N = 2$, $N = 10$ etc.). Rezultatele acestei dependențe sînt redate grafic în figura 1.

Din figură rezultă că, lucrînd în condițiile de echilibru, pentru obținerea unor conversii a izobutenei în metacrilonitril de peste 70%, reacția trebuie condusă la temperaturi de peste 630°C în cazul în care se utilizează un raport stoichiometric de reactanți ($N = 1$). Cu creșterea cantității de amoniac, aceleași valori pot fi obținute la temperaturi mai scăzute.

Pe baza acestor date termodinamice s-au stabilit condițiile inițiale de lucru. Deoarece catalizatorii încercați prezentau o stabilitate redusă la temperaturi de peste 550—600°C, experimentările au fost conduse pînă la aceste temperaturi. Catalizatorii încercați au fost compuși în marea majoritate din oxizi ai Mo, Bi, W, Cu, B, Sb, P și Fe, ca atare, sau depuși pe silicagel.

În toate încercările efectuate s-a semnalat același fenomen predominant, și anume: scăderea conversiei izobutenei în metacrilonitril în timp și formare de apă din reacție. În acest caz este clar că în timpul reacției compoziția catalizatorului se schimbă, obținîndu-se produse care nu catalizează reacția. Fenomenul observat a fost reprezentat în diagrama din figura 2.

Dezactivarea unor catalizatori cu conținut de oxizi ai Cu, Mo, Bi, P, Sb este reversibilă, deoarece prin trecere de aer la o temperatură de 500—600°C activitatea catalizatorului se reface, iar prin utilizarea lui în reacția de amonoliză a izobutenei fenomenul sesizat se repetă la aceleași valori.

Ținînd seamă de unele comportări ulterioare ale catalizatorului și în vederea stabilirii unei ipoteze cu privire la mecanismul de reacție, este important să se urmărească consumarea oxigenului din catalizator și regăsirea lui sub formă de apă.

Părăsind în această fază studiul reacției endoterme, lucrările următoare s-au axat pe studiul reacției de amonoliză în prezența oxigenului, care, global, poate fi formulată astfel:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CN + 3H_2O \qquad (8)$$

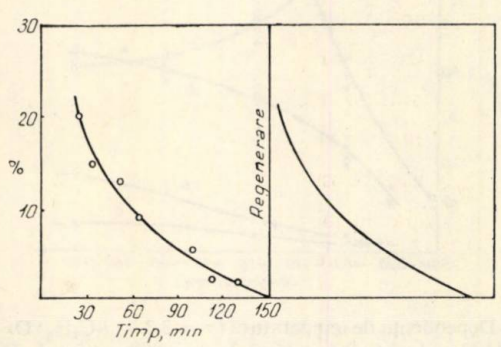


Fig. 2. Dependența conversiei izobutenei în metacrilonitril de timpul de funcționare.

Pentru orientare asupra posibilităților de realizare a acestei reacții, s-a efectuat un calcul termodinamic, folosindu-se mărimile termodinamice din tabela 1. Din calcule rezultă că valoarea căldurii de reacție standard este $\Delta H^0_{298} = -123$ kcal/mol și variația entropiei absolute este $\Delta S^0_{298} = 22{,}33$ cal/mol.gr. Calculînd variația energiei libere după ecuația $\Delta G_T = \Delta H^0_{298} + T\Delta S^0_{298}$ și a constantei de echilibru după prima aproximație $\ln K_p = -\Delta G^0_T / RT$, se obțin rezultatele din tabela 2.

Tabela 2

Temperatura, °K	ΔG_T^0, kcal/mol	log K_p
298	—116,346	85,341
398	—114,103	62,664
498	—111,880	49,105
598	—108,647	39,712
698	—107,404	33,633
798	—105,181	28,810
898	—102,948	25,058
998	—100,715	22,259
1 098	— 98,482	19,604
1 198	— 96,249	17,560
1 298	— 94,016	15,132
1 398	— 91,783	14,350
1 498	— 89,550	13,066

După cum se observă din tabela 2 constanta de echilibru a reacției de amonoliză oxidativă a izobutenei la metacrilonitril scade cu creșterea temperaturii, însă chiar la temperaturi ridicate (1 000—1 200°C) reacția nu este limitată termodinamic.

Alături de reacția principală mai pot avea loc și reacțiile de amonoliză:

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + NH_3 + 4O_2 \rightarrow 4HCN + 8H_2O \quad (9)$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + 2NH_3 + 2O_2 \rightarrow 2CH_3CN + 4H_2O \quad (10)$$

apoi reacții de oxidare a izobutenei:

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)CHO + H_2O \quad (11)$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O \quad (12)$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_3 + 4O_2 \rightarrow 4CO + 4H_2O \quad (13)$$

reacții de oxidare a amoniacului:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (14)$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \quad (15)$$

și unele reacții cu participarea produselor reacțiilor:

$$4CH_2=C(CH_3)CH_3 + 6NO \rightarrow 4CH_2=C(CH_3)CN + N_2 + H_2O \quad (16)$$

$$CH_2C=(CH_3)CHO + NH_3 + 0{,}5O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)CN + 2H_2O \quad (17)$$

Deci, alături de reacția principală pot avea loc și reacții care duc la formare de acid cianhidric și acetonitril și reacții secundare cu formare de bioxid de carbon, oxid de carbon, azot, la care se adaugă reacții de piroliză a izobutenei cu depunere de carbon.

Pentru obținerea unor valori mari ale conversiei izobutenei în metacrilonitril, unul dintre factorii principali îl constituie natura și compoziția catalizatorului.

Tipul principal de catalizator utilizat este acela folosit în procesul de amonoliză a propilenei [7], tip de catalizator cunoscut în literatura de specialitate avînd drept componente active oxizi de Bi și Mo, depuși pe silicagel. Alături de acest tip principal, rezultate interesante au fost obținute și cu alte tipuri de catalizatori.

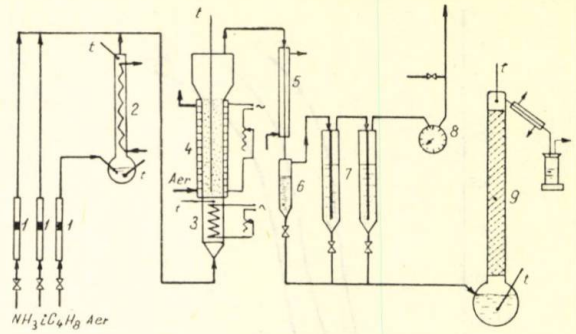


Fig. 3. Instalația experimentală de laborator:
1 — rotametre; *2* — saturator cu vapori de apă; *3* — preîncălzitor; *4* — reactor; *5* — răcitor; *6* — vas de colectare condens; *7* — vase de absorbție; *8* — contor; *9* — coloană de distilare.

Instalația de laborator în care au fost efectuate experimentările de sinteză este prezentată în figura 3. Ea se compune din partea de alimentare cu reactanți, care se dozează cu ajutorul rotametrelor *1*. Vaporii de apă se dozează prin saturarea aerului la o temperatură constantă în saturatorul *2*. Amestecul de gaze destinat reacției se preîncălzește în încălzitorul *3*, și apoi este introdus în reactorul catalitic *4*. Produsele rezultate din reacție sînt răcite în schimbătorul de căldură *5*, iar produsele condensate se separă și se măsoară în vasul gradat *6*. Gazele separate sînt trecute prin sistemul de absorbție *7*, sînt măsurate în contorul *8*, și după ce sînt analizate se evacuează în atmosferă. Produsele de reacție din separatorul *6* și cele absorbite în sistemul *7* sînt distilate și analizate. Analiza produselor de reacție se efectuează pe cale chimică și cromatografică. Din cauza efectului termic ridicat al reacției, experimentările au fost conduse atît într-un reactor cu catalizatorul în pat fluidizat cît și în pat fix, și în acest caz tubul de reacție a fost scufundat într-o

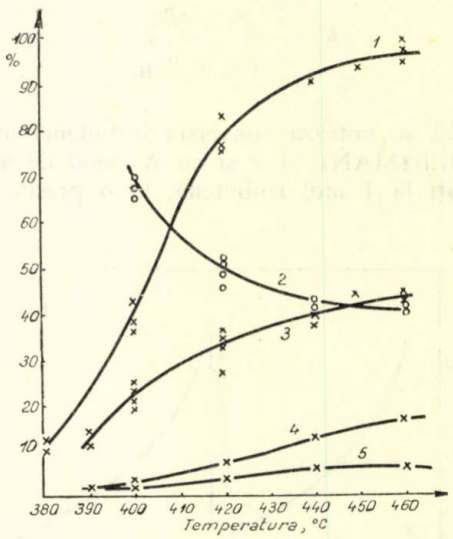


Fig. 4. Dependența de temperatură (τ = 3,3 s; i-C_4H_8 : O_2 : N_2 : NH_3 : H_2O = 1 : 2,5 : 9,4 : 1,16 : 1,3; p = 800 mm col. Hg) a:
1 — conversiei totale a i-C_4H_8; *2* — selectivității; *3* — conversiei i-C_4H_8 în metacrilonitril; *4* — conversiei i-C_4H_8 în CO_2; *5* — conversiei i-C_4H_8 în HCN.

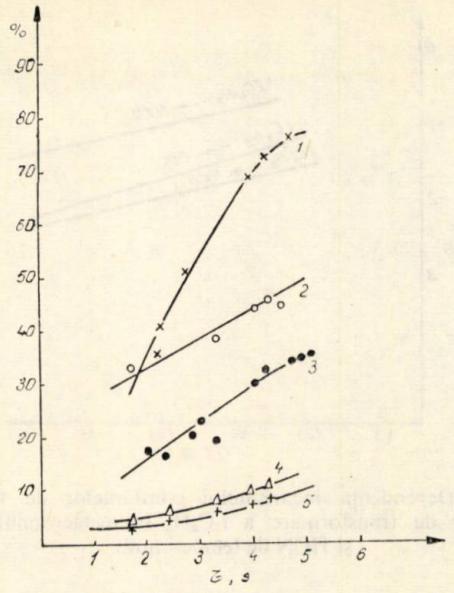


Fig. 5. Influenţa timpului de contact ($t = 410°C$; $i\text{-}C_4H_8 : O_2 : N_2 : NH_3 : H_2O = 1 : 2{,}5 : 9{,}4 : 1{,}2 : 1{,}5$; $p = 800$ mm col. Hg) asupra:

1 — conversiei totale a $i\text{-}C_4H_8$; *2* — selectivităţii; *3* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în metacrilonitril; *4* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în CO_2; *5* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în HCN.

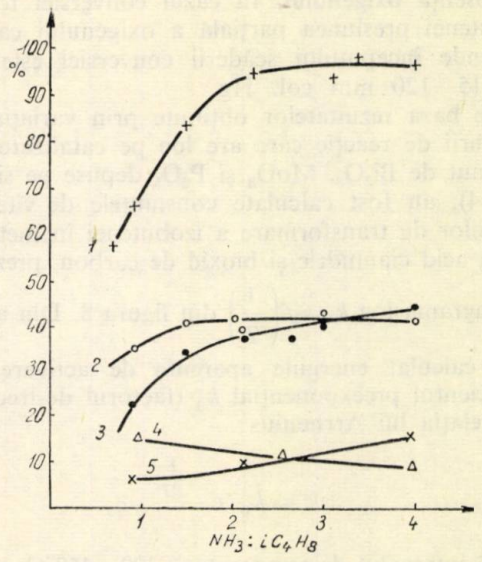


Fig. 6. Influenţa raportului $NH_3 : i\text{-}C_4H_8$ ($t = 410$—$420°C$; $i\text{-}C_4H_8 : O_2 : N_2 : H_2O = 1 : 3{,}3 : 12{,}4 : 1{,}1 : 1$; $\tau = 2{,}81$ s; $p = 800$ mm col. Hg) asupra:

1 — conversiei totale a $i\text{-}C_4H_8$; *2* — selectivităţii; *3* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în metacrilonitril; *4* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în CO_2; *5* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în HCN.

baie de săruri topite şi circulate cu un agitator. Rezultate bune se obţin şi prin utilizarea unui reactor în pat fix imersat într-o baie cu nisip fluidizat.

Pe baza unui număr mare de experimentări s-a putut urmări evoluţia sistemului în funcţie de parametrii principali.

Influenţa temperaturii asupra procesului este redată în figura 4. Conversia izobutenei începe la 350—360°C, fără apariţia metacrilonitrilului, care începe să se formeze peste 380°C. În intervalul de temperatură 390—430°C conversia totală a izobutenei creşte rapid, interval în care selectivitatea reacţiei de formare a metacrilonitrilului scade. În continuare, pînă la 460—480°C, conversiile şi selectivităţile variază mai puţin cu temperatura.

Influenţa timpului de reacţie este redată în figura 5. Conversia totală a izobutenei, selectivitatea şi conversia izobutenei la metacrilonitril cresc o dată cu mărirea timpului de contact.

În laborator nu s-a lucrat la un timp de contact mai mare de 5 s. Pe baza rezultatelor obţinute a fost posibilă calcularea ordinului aparent al reacţiei de transformare a izobutenei în metacrilonitril. Utilizînd ecuaţia dependenţei constantei de viteză în funcţie de timp şi gradul de transformare pentru reacţii de ordinul 1, au fost obţinute aceleaşi valori ale logaritmului constantei de viteză, indicînd că reacţia de amonoliză oxidativă a izobutenei în metacrilonitril este de ordinul 1, raportată la izobutenă.

Influenţa raportului $NH_3 : i\text{-}C_4H_8$ este prezentată în figura 6, din care se vede că pînă la valori ale raportului egale cu 1,8—2 creşterea conţinutului în amoniac determină o creştere a conversiei totale a izobutenei şi a conversiei izobutenei în metacrilonitril. Creşterea raportului peste valoarea 2 influenţează mai puţin evoluţia sistemului. Creşterea raportului $NH_3 : i\text{-}C_4H_8$ duce la o creştere aproape proporţională a conversiei izobutenei în acid cianhidric şi la o scădere proporţională a conversiei izobutenei în bioxid de carbon.

În figura 7 se prezintă influenţa raportului $O_2 : i\text{-}C_4H_8$. Deosebit de interesantă se prezintă dependenţa conversiei totale a izobutenei şi conversiei acesteia în metacrilonitril în funcţie de acest raport. Peste valoarea raportului de 2,2—2,3 conversia totală şi conversia izobutenei în metacrilonitril sînt puţin influenţate. Sub valorile raportului menţionate onversiile scad rapid, înregistrîndu-se fenomene asemănătoare observate la conducerea reacţiei

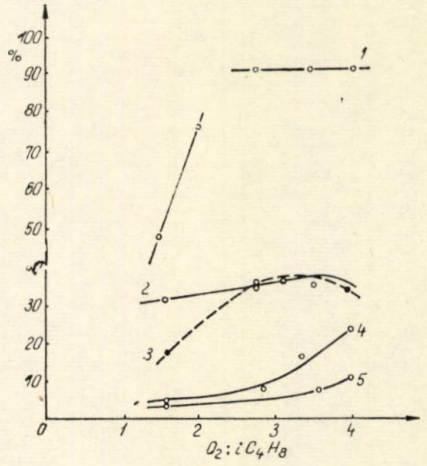


Fig. 7. Influenţa raportului $O_2 : i\text{-}C_4H_8$ ($t = 410$—$420°C$; $\tau = 33$; $i\text{-}C_4H_8 : NH_3 : H_2O = 1 : 1{,}1 : 1{,}5$; $p = 800$ mm col. Hg) asupra:

1 — conversiei totale a $i\text{-}C_4H_8$; *2* — selectivităţii; *3* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în metacrilonitril; *4* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în CO_2; *5* — conversiei $i\text{-}C_4H_8$ în HCN.

în absența oxigenului. În cazul conversiei totale a izobutenei presiunea parțială a oxigenului care corespunde începutului scăderii conversiei este egală cu 115—120 mm col. Hg.

Pe baza rezultatelor obținute prin variația temperaturii de reacție care are loc pe catalizatorul cu conținut de Bi_2O_3, MoO_3 și P_2O_5 depuse pe silicagel (fig. 4), au fost calculate constantele de viteză ale reacțiilor de transformare a izobutenei în metacrilonitril, acid cianhidric și bioxid de carbon, prezentate în diagrama $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ din figura 8. Din aceasta s-au calculat energiile aparente de activare E și coeficientul preexponențial k_0 (factorul de frecvență) din relația lui Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (18)$$

În intervalul de temperatură 390—460°C, energia aparentă de activare a reacției de transformare a izobutenei în metacrilonitril are valoarea $E = 20\,400$ cal/mol. Calculînd și valoarea factorului de frecvență, ecuația lui Arrhenius pentru reacția de amonoliză oxidativă a izobutenei la metacrilonitril poate fi scrisă:

$$k = 2{,}51 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{20\,400}{RT}}. \qquad (19)$$

Pentru reacțiile de transformare a izobutenei în bioxid de carbon energia aparentă de activare are valoarea 26 500 cal/mol, iar cea de transformare în acid cianhidric 21 200 cal/mol.

Pentru reacția de amonoliză oxidativă a izobutenei, raportul optim dintre componenții principali ai tipului de catalizatori Bi-Mo este de 1 : 1. Asociind această constatare cu studiul combinațiilor

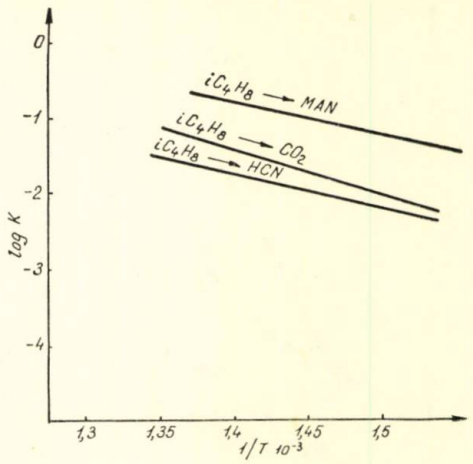


Fig. 8. Dependența logaritmului constantelor de viteză a reacțiilor de transformare a *i*-C_4H_8 în metacrilonitril, CO_2 și HCN de temperatură.

Bi-Mo, acest raport corespunde formulei combinației Bi_2O_3, $2MoO_3$ [8]. Această combinație s-a dovedit a fi cea mai activă și pentru amonoliza propilenei la acrilonitril.

Bibliografie

1. *** Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, **12**, 1956, p. 396.
2. *** Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, **12**, 1956, p. 397.
3. Dalin, M. A., Mehtiev, S. I. și Rasilbekova, T. I. În: Dokl. AN SSSR, **154**, nr. 4, 1964, p. 836.
4. Brill, W. F. și Finley, I. H. În: Ind. Eng. Chem. Prod. Research. Develop., **3**, nr. 2, iun. 1964, p. 89.
5. Nenițescu, C. D. În: Manualul inginerului chimist **2**, Ed. tehnică 1952, p. 1 454. 1 560.
6. Karapetiant, M. H. Termodinamică chimică. București, Editura tehnică, 1956, tabele-anexă.
7. Șerban, S. și Goidea, D. În: Rev. Chim. **16**, nr. 11—12, 1965, p. 537.
8. Erman, L. I., Galperin, E. L., Kolcin, I. K., Dobrojanski, G. F. și Cernișev, K. S. În: J. Neorg. Him. SSSR, IX, nr. 9, 1964, p. 2 174.

Institutul CHIMIGAZ — Mediaș

M. Andonian şi T. Simionescu

PROCEDEU SIMPLIFICAT DE OBŢINERE A 2,2-BIS-(4-HIDROXIFENIL)-PROPANULUI DE PURITATE AVANSATĂ

2,2-bis-(4-hidroxifenil)propanul sau bisfenolul A este una dintre materiile de bază la prepararea unor produse macromoleculare, ca: răşini epoxidice, răşini fenolice modificate, poliesteri etc.

În ultimii ani s-a studiat prepararea poliesterilor prin policondensare interfacială, ca, de exemplu, policarbonaţi pornind de la bisfenol A şi fosgen.

În acest din urmă caz, de puritatea materiilor prime depinde nu numai mersul reacţiei de sinteză propriu-zisă, ci şi termostabilitatea produselor prelucrate, concretizată prin culoare şi proprietăţi fizico-mecanice.

Din literatura de specialitate rezultă metode combinate de purificare a bisfenolului A, cum ar fi:

a) după distilarea fenolului, spălări cu apă, urmate de antrenare cu vapori de apă, diferite extracţii şi, în final, recristalizări, mai ales din clorbenzen, dicloretilenă sau diferite amestecuri de dizolvanţi [1, 2];

b) metoda combinată de recuperare a fenolului şi purificare a produsului brut prin dizolvarea în clorbenzen a amestecului de la sinteză, spălarea soluţiei cu apă, neutralizare, recuperare prin distilare a dizolvantului şi fenolului şi apoi recristalizare din clorbenzen [3];

c) aceeaşi metodă ca în exemplul arătat, dar cu folosirea benzenului [4].

Din cele arătate rezultă procedee de purificare a bisfenolului A laborioase, neeconomice şi care nu întotdeauna permit obţinerea unui produs de puritate necesară preparării, în special, a poliesterilor, respectiv a policarbonaţilor.

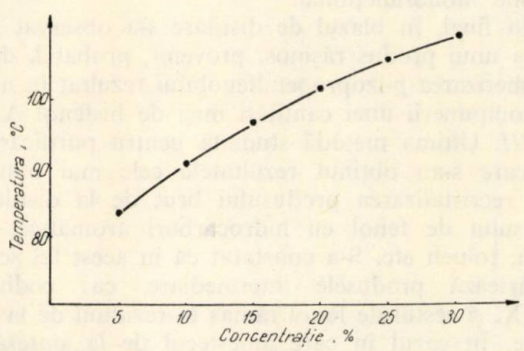


Fig. 1. Temperatura de cristalizare funcţie de concentraţia produsului brut în toluen.

Acest articol este o continuare a lucrării « Factori determinanţi în sinteza *p,p'*-dioxidifenilpropanului» [5] şi se referă la partea de purificare a reziduului de la recuperarea fenolului nereacţionat, realizîndu-se concomitent şi îndepărtarea sării de la neutralizare [6]. În acest caz fluxul tehnologic se rezumă numai la trei operaţii principale, şi anume: sinteză — distilare (pentru recuperarea excesului de fenol) — purificare (recristalizare).

Partea experimentală

La purificare se supune reziduul obţinut în urma distilării excesului de fenol din amestecul de reacţie acid sau neutru, care conţine bisfenol A, produse intermediare, resturi de fenol, iar în cazul neutralizării şi clorură de sodiu.

Pentru purificarea reziduului de la distilarea fenolului s-au încercat următoarele variante:

I. Spălare cu toluen; spălare cu apă; antrenare cu vapori de apă.

II. Distilare.

III. Recristalizare.

Tabela 1

Procedeu de purificare	Bisfenol A brut	Spălare cu apă	Antrenare cu vapori de apă	Spălare cu apă şi antrenare cu vapori de apă	Spălare cu toluen şi apă	Spălare cu toluen, apă şi antrenare cu vapori de apă
Impurităţi, %	4,50	4,35	3,95	3,90	2,80	2,80

Tabela 2

Concentraţia produsului brut în dizolvant, %	35	30	25	20	15
Impurităţi, %	0,80	0,70	0,70	0,60	0,60

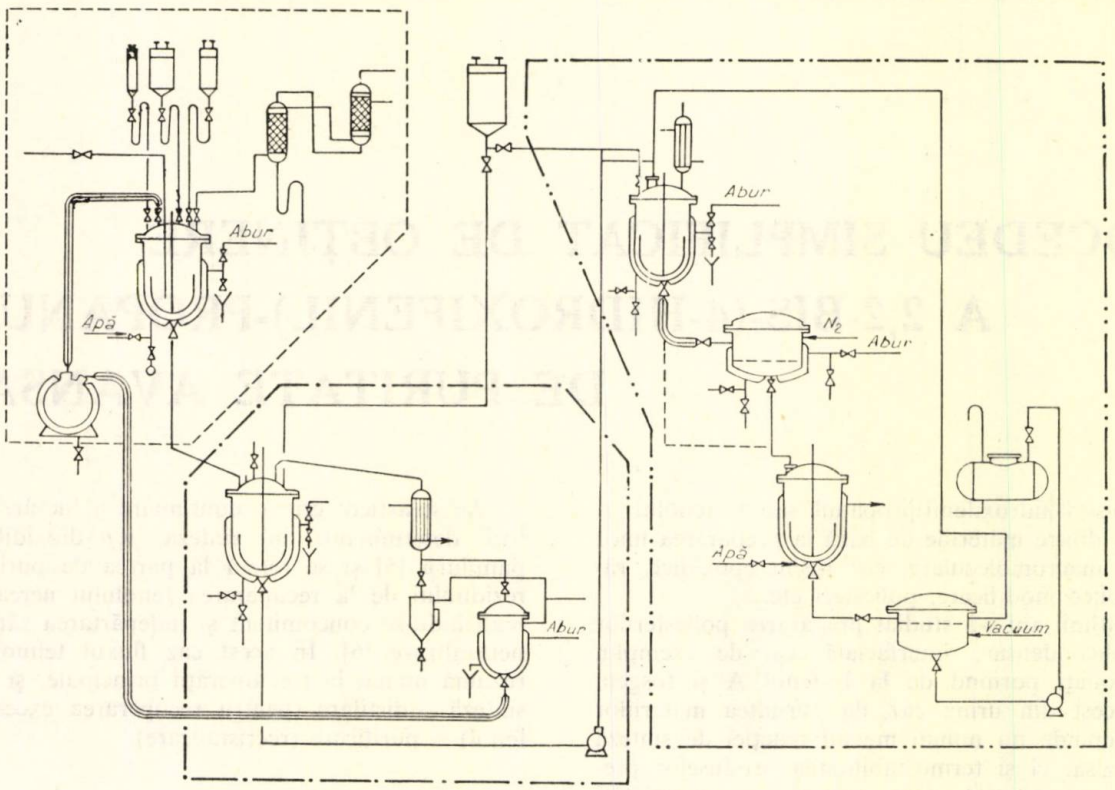


Fig. 2. Schema de fabricare a bisfenolului A:
— — — — — — sinteza bisfenolului A; — . — . — recuperarea fenolului prin distilare în vacuum;
— .. — .. — purificarea bisfenolului A prin cristalizare.

Tabela 3

Nr. crt.	Componentele	*Rf*	Variante de purificare		
			I	II	III
1	2,4-bis-(α,α-dimetil-4-hidroxibenzil) fenol B.P.X.	0,03		0,30	
2	2,2-bis-(4-hidroxifenil) propan (bisfenol A)	0,12	97,20	97,10	99,40
3	2-(2-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil) propan	0,20	0,70	0,20	0,10
4	Impurităţi neidentificate	2,55	0,50	1,20	
5	4,4′-hidroxifenil-2,2,4-trimetilcroman (codimer)	0,68	1,50	0,80	0,40
6	Fenoli monofuncţionali	2,45			
7	Fenol	0,93	0,10	0,40	0,10

I. Atît produsele intermediare cît şi restul de fenol s-au îndepărtat prin spălare cu toluen, apoi clorura de sodiu prin spălare cu apă distilată pînă la liber de clor şi, în final, antrenarea cu vapori de apă, pentru îndepărtarea mai avansată a produselor fenolice monofuncţionale.

La îndepărtarea clorurii de sodiu prin spălare cu apă s-a putut urmări şi scăderea resturilor de fenol pînă la cantităţi aproximativ egale, fiind cuprinse între 2,4 şi $2{,}8 \cdot 10^{-2}$ g/100 ml apă de spălare.

Pentru evitarea oxidării produsului, antrenarea cu vapori de apă s-a făcut în prezenţa sau absenţa ditionitului de sodiu sau a acidului tioglicolic.

Calitativ s-a urmărit mersul antrenării cu apă de brom, iar în final dozarea fenolului s-a făcut prin metoda Kooperschaar.

Punctul de topire la probele astfel purificate s-a situat în limitele 156—157°C, dar procentul de impurităţi, după analiza cromatografică pe hîrtie [7], scade insuficient (tabela 1).

II. O altă metodă de purificare s-a considerat distilarea produsului brut după îndepărtarea sării de la neutralizare.

Bisfenolul A a distilat la 220°C la 2—3 mm col. Hg. În timpul distilării s-a observat o uşoară degajare de gaze. Descompunerea unei cantităţi din bisfenolul A s-a pus în evidenţă prin antrenarea unei probe cu vapori de apă înainte şi după distilare, analizîndu-se conţinutul de fenol în apele de la antrenare. Astfel, conţinutul în fenol creşte de la $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ la $6{,}6 \cdot 10^{-2}$ g fenol/100 g bisfenol A, de unde rezultă că, în timpul distilării, în urma descompunerii care are loc, se formează produs fenolic monofuncţional.

În final, în blazul de distilare s-a observat prezenţa unui produs răşinos, provenit, probabil, de la polimerizarea *p*-izopropenilfenolului rezultat în urma descompunerii unei cantităţi mici de bisfenol A.

III. Ultima metodă studiată pentru purificare şi cu care s-au obţinut rezultatele cele mai bune a fost recristalizarea produsului brut de la distilarea excesului de fenol cu hidrocarburi aromatice, ca: xilen, toluen etc. S-a constatat că în acest fel se îndepărtează produsele intermediare, ca: codimer, B.P.X. şi restul de fenol rămas în reziduul de la distilare. În cazul în care amestecul de la sinteză se neutralizează înainte de distilarea excesului de fenol, se procedează la recristalizare, astfel:

Peste reziduul de la distilare se introduce toluen, se solubilizează bisfenolul A prin refluxare circa 15—30 min, apoi se filtrează la cald, separîndu-se astfel clorura de sodiu, iar prin răcire cristalizează bisfenolul A, după cum se poate urmări din schema redată în figura 2.

Solubilitatea bisfenolului A în toluen la 20°C este de 0,4%. A doua recristalizare nu mai necesită filtrarea la cald.

Introducînd la recristalizare șarje cu procente de impurități cuprinse între 3 și 4,5, se poate urmări eficacitatea recristalizării în funcție de cantitatea de dizolvant în tabela 2.

Pentru stabilirea temperaturii de filtrare s-a urmărit dependența temperaturii de cristalizare de concentrația produsului brut în toluen (fig. 1).

Astfel, pentru concentrația optimă de 15—20%, temperatura de cristalizare este de 95—102°C, iar temperatura de filtrare trebuie să depășească cu cîteva grade pe cea de cristalizare.

În vederea înlăturării eventualelor pierderi de dizolvant, s-a experimentat recristalizarea sub presiune, cu ajutorul unui gaz inert. În acest caz, temperatura de fierbere a dizolvantului depășește cu circa 20—30°C temperatura de cristalizare a produsului.

Din tabela 3 se poate urmări eficacitatea ultimului procedeu de purificare comparativ cu cele arătate anterior, după rezultatele obținute prin analiza cromatografică.

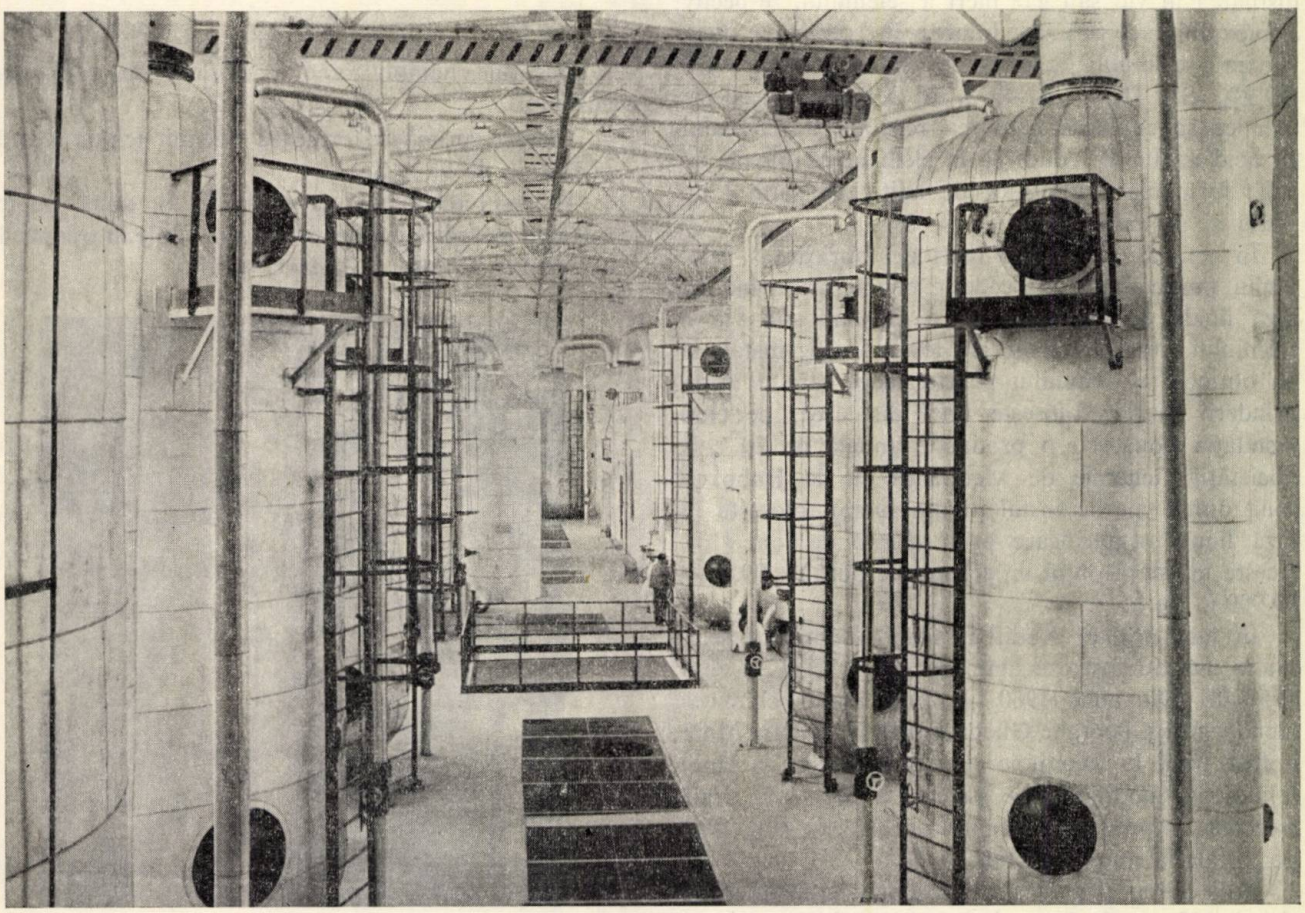
Concluzii

1. S-a elaborat ùn procedeu simplificat de obținere a bisfenolului A pur, prin introducerea recristalizării imediat după recuperarea excesului de fenol.

2. Puritatea avansată a bisfenolului A de 99,40% permite utilizarea acestuia și la prepararea poliesterilor, respectiv a policarbonaților.

Bibliografie

1. *** Brevet francez 1130825, 1957.
2. *** Brevet U.R.S.S. 136732, 1961.
3. *** Brevet S.U.A. 2191331, 1938.
4. *** În: Ind. Chem., III, 1956, p. 103.
5. Simionescu, T. și Andonian, M. În: Rev. Chim., VI, 1962, p. 340—344.
6. *** Brevet de invenție al Republicii Socialiste România, 42456, 1963.
7. Johan, Fr., Roșca, H. și Rădulescu, O. În: Rev. Chim., VIII, 1962, p. 486—489.



Un aspect de la Uzina de alumină — Oradea.

J. Goldştein

INSTALAŢIE DE OBŢINERE A SELENIULUI PUR

În cadrul combinatului chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » din Baia Mare a fost dată în funcţiune o instalaţie nouă de obţinere a seleniului pur — prima de acest gen din ţară. În instalaţie se obţine un seleniu de puritate 99,995 prin purificarea produsului tehnic indigen.

Seleniul pur se foloseşte în industria electrotehnică la fabricarea semiconductoarelor, respectiv a redresoarelor de curent. Aceste industrii necesită o calitate deosebită a produsului, respectiv impurităţi de ordinul a 10—70 p.p.m.

Seleniul pur se obţine pe plan mondial prin procedee chimice şi fizice, respectiv prin combinarea lor. Dintre procedeele fizice mai folosite sînt distilarea în vid sau gaz inert a seleniului, respectiv a bioxidului de seleniu, folosite în special la purificarea seleniului tehnic de calitate superioară (99,9% Se) [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Dintre procedeele chimice se enumeră oxidarea repetată a seleniului cu acid azotic şi reducerea la element cu bioxid de sulf; formarea compuşilor de adiţie cu sulfitul de sodiu şi schimbul de ioni [7, 8, 9].

În general, instalaţiile mari de fabricare a seleniului pur combină procedeele enumerate avînd ca fază finală de purificare fie o distilare sub vid a seleniului, fie un schimb de ioni. Astfel, instalaţia de obţinere a seleniului pentru redresoare a întreprinderii Merck foloseşte final distilarea, pe cînd instalaţia nouă, cu o producţie anuală de 20 t, a Societăţii Generale de Metalurgie de la Haboken (una dintre marile instalaţii din lume) foloseşte în fază finală o purificare prin schimb de ioni [10]. Aceste instalaţii obţin un seleniu de puritate 99,99—99,999% Se.

În ţara noastră studii în vederea obţinerii seleniului pur au fost executate de către ICET în anul 1957 [8]. Din anul 1960, la combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » — Baia Mare a fost pusă în funcţiune o instalaţie-pilot, a cărei tehnologie modificată pe parcurs a permis în 1963 trecerea la producţia semiindustrială, iar din 1966 pe instalaţia nou proiectată [11].

Proiectarea şi realizarea instalaţiei la Baia Mare sînt justificate de baza de materie primă — seleniu tehnic—, în obţinerea căreia o pondere principală

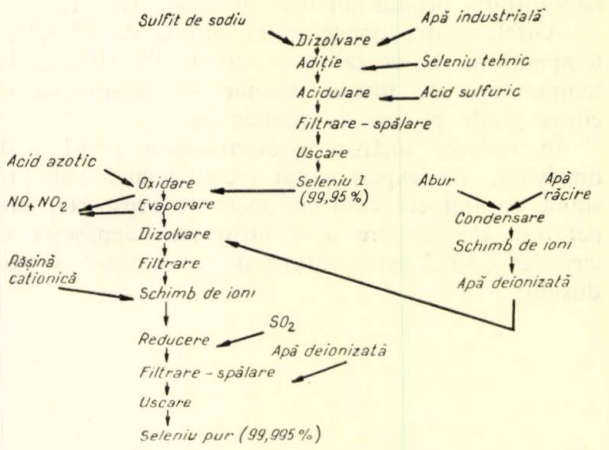


Fig. 1.

o constituie nămolul anodic obţinut la rafinarea cuprului.

Materia primă o formează seleniul tehnic avînd o calitate de 98% Se.

Procesul tehnologic se realizează în două trepte folosind metodele de purificare prin adiţie în treapta I şi schimb de ioni în treapta a II-a.

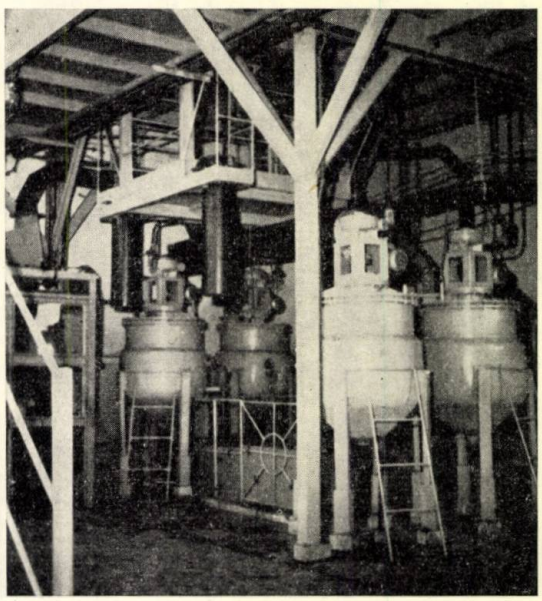


Fig. 2. Instalaţie de obţinere a seleniului pur. Treapta a II-a de purificare (fazele de schimb de ioni, reducere şi filtrare).

Tabela 1

DINAMICA PRODUCȚIEI ȘI A CALITĂȚII SELENIULUI PUR ÎN ȚARA NOASTRĂ

Anul	1961	1962	1963	1964	1965	1966 preliminat
Producția, %	100	165	300	500	810	?
Calitatea, %	99,99	99,991	99,991	99,993	99,993	99,995

Procesul tehnologic se desfășoară astfel:

Seleniul tehnic măcinat se dizolvă într-o soluție de sulfit de sodiu la fierbere și sub agitare în reactoare din oțel Cr-Ni de 0,5 m^3, cînd se formează selenosulfat de sodiu solubil, rămînînd sub formă insolubilă impuritățile metalice, telurul și silicea. Soluția de selenosulfat formată conform reacției $Se + Na_2SO_3 = Na_2SeSO_3$ este decantată în vase de 2 m^3, de unde este trecută la acidulare cu acid sulfuric 30% tehnic dozat automat și continuu.

Reactoarele pentru acidulare sînt din oțel Cr-Ni de 0,5 m^3 prevăzute cu agitatoare, manta de răcire și protejate antiacid cu PVC. Seleniul roșu obținut conform reacției $Na_2SeSO_3 + H_2SO_4 = Se + Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$ este filtrat pe un filtru nuce de 2 m^2 suprafață de filtrare, spălat cu apă potabilă în același filtru, uscat într-un vas emailat antiacid, prevăzut cu manta de abur. Seleniul astfel obținut este un produs intermediar cu o puritate de 99,95% Se. Seleniul astfel purificat se dezagregă în treapta a II-a de purificare în acid azotic prin dozare automată în dizolvatoare emailate de 0,25 m^3, prevăzute cu agitator și manta cu abur. Dezagregarea se execută la rece în raport S:L = 1:2,5, fiind urmată de o evaporare a soluției. Reacțiile care se formează sînt următoarele:

$$2HNO_3 + Se = H_2SeO_3 + NO + NO_2$$

$$H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$$

Bioxidul de seleniu format este redizolvat în apă deionizată cu formarea acidului selenios (S:L = 1:2), după care este filtrat sub vid pe un filtru nuce din gresie.

Acidul selenios avînd încă impurități minime metalice dizolvate este trecut peste un schimbător de ioni cationiți în coloane dispuse în cascadă.

Coloanele schimbătoare de ioni sînt confecționate din PVC. Raportul acid selenios:rășină este de 5:1.

După folosire, rășina se regenerează cu HCl 10%, iar acidul selenios este diluat cu apă deionizată la 60 g/l, trimis într-unul din cele patru precipitatoare executate din oțel Cr-Ni de 0,5 m^3 capacitate, prevăzute cu agitator și manta de răcire protejate antiacid cu PVC.

Soluția astfel obținută este tratată cu bioxid de sulf 100% purificat prin detentă, unde seleniul se reduce la element. Suspensia de seleniu și acid sulfuric obținută după reducere este filtrată pe un filtru nuce, după care seleniul elementar se spală cu apă deionizată, apoi se usucă într-un uscător basculant din oțel emailat încălzit cu abur. Seleniul astfel obținut este ambalat, reprezentînd produsul finit de puritate 99,995% Se.

De menționat că întreaga instalație se află sub o depresiune creată de trei ventilatoare a 6 000 m^3 fiecare, iar gazele sînt absorbite în apă — pe două linii — una pentru gaze nitroase, cealaltă pentru cele sulfuroase în scrubere cu umplutură.

În cadrul aceleiași secții funcționează o instalație de obținere a apei deionizate necesară operațiilor treptei a II-a de purificare.

Obținerea apei deionizate se bazează pe schimbul de ioni dintre rășinile cationice, respectiv anionice și apa obținută prin condensarea aburului tehnologic. Practic se realizează prin trecerea apei prin opt coloane cilindrice din PVC umplute cu schimbător de ioni cationit și anionit.

Instalația este prevăzută cu semnalizare de temperatură și conductibilitate.

Schema tehnologică de ansamblu este reprezentată în figura 1.

Instalația descrisă a fost proiectată în cadrul combinatului, utilajele în marea lor majoritate au fost executate de către UPRUC-Făgăraș, iar constructorul a fost Întreprinderea de construcții și montaje-Cluj.

Instalația este montată în două hale de producție cu 2—3 niveluri, permițînd astfel atît siguranță în exploatare cît și securitate mărită a muncii.

Noua instalație de seleniu pur este rezultatul muncii de cercetare privind extragerea metalelor rare și disperse, muncă cu tradiție la laboratorul de cercetări al combinatului.

Bibliografie

1. Niederkorn, I. și Roman, P. Introducere în chimia și tehnologia materialelor semiconductoare, București. Ed. tehnică, 1964, p. 249—264.
2. *** În: Patent S.U.A. nr. 2414295, 1947.
3. Tomo o Sato Tehnol. Rep. Tacoken Univ, **16**, nr. 2, p. 18—33; C.A. **47**, 1957, p. 7 498.
4. Brownmiler, L. T. În: Am. Mineralogist **12**, 1960 p. 43.
5. Threlfall, R. În: Pr. Roy. Soc. A. **79**, 1957 p. 170.
6. Borelius, G. Arkiv für Physik **1**, nr. 13 305. 1952.
7. Goleand, S. M. În: Him. Prom. febr. 1947, p. 45—47.
8. *** Seleniu pentru redresoare. Studiu de cercetare ICET, 1957.
9. Goldștein, J. Extragerea seleniului și telurului din subprodusele metalurgiei neferoase În: Rev. Chim. **14**, nr. 3, 1963.
10. *** Patent german nr. 656100, 1953.
11. *** Amplificarea instalației de seleniu pur — S.T.E. C.C.M.-Baia Mare, 1965.
12. Kudriavțev, A. A. În: Him. i tehnol. selena i telura, Moscova, 1961.

I. Niederkorn, R. Teodorescu şi C. Ianculescu

CONTRIBUŢII LA STUDIUL OBŢINERII SILICIULUI DE ÎNALTĂ PURITATE SUB FORMĂ DE BARE

Siliciul de înaltă puritate se obţine prin reducerea sau descompunerea termică a unor compuşi de siliciu, ca: tetraclorură de siliciu, triclorsilan, tetraiodură de siliciu, silan, în prealabil purificaţi prin diferite metode speciale [1, 2, 3, 4, 8]. Siliciul elementar obţinut poate avea o structură amorfă sau cristalină, în funcţie de condiţiile de reducere.

În cazul în care siliciul de înaltă puritate se foloseşte pentru confecţionarea dispozitivelor semiconductoare, se impune transformarea lui în monocristal [5, 6]. Pentru efectuarea în bune condiţii a creşterii monocristalelor, în vederea obţinerii rezultatelor dorite, este necesar ca structura siliciului policristalin, obţinut după reducerea compuşilor respectivi, să fie cît se poate de compactă.

În funcţie de procedeul de obţinere a monocristalelor, în afară de compactitate, adesea este importantă chiar şi forma geometrică a depunerii de siliciu. În cazul cînd monocristalele se obţin prin topire zonară, depunerile trebuie să fie sub formă de bare cilindrice şi cu o rezistenţă mecanică corespunzătoare [7].

Bineînţeles, în afară de satisfacerea acestor cerinţe, procedeul de obţinere a siliciului policristalin trebuie să excludă orice fel de impurificare a substanţelor întrebuinţate, fiind în acelaşi timp lipsit de pericol de accidente.

Temperatura şi raportul dintre reactanţi, precum şi variaţia lor au o influenţă hotărîtoare asupra structurii siliciului. Aceşti factori determină randamentul şi viteza procesului de obţinere a siliciului, factori economici de primă importanţă. Construcţia aparatului (reactorului), cu ajutorul căruia se obţin bare de siliciu dintr-un compus al acestuia, are influenţă atît asupra condiţiilor de puritate a barelor şi securitate a muncii cît şi asupra randamentului şi productivităţii procedeului.

În această lucrare se studiază obţinerea barelor de siliciu prin reducerea triclorsilanului cu hidrogen. În mod special se arată influenţa raportului molar hidrogen: triclorsilan asupra randamentului şi productivităţii procedeului, precum şi asupra structurii siliciului obţinut.

S-a acordat o atenţie deosebită construcţiei reactorului care, în afară de cele menţionate, trebuie să asigure condiţii de puritate, securitate şi uşurinţă în exploatare.

1. Consideraţii termodinamice

Într-un sistem în care se află iniţial triclorsilan şi hidrogen, în funcţie de temperatură şi de presiune, se stabileşte un echilibru cu participarea unui număr mare de compuşi, ca: $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $SiCl_2$, H_2SiCl_2, H_3SiCl, $SiCl$, SiH_4, HCl, H_2 şi Si. Formarea acestor compuşi rezultă din următoarele reacţii chimice:

$$SiCl_4 + H_2 = HSiCl_3 + HCl \quad (1)$$

$$2HSiCl_3 = Si + SiCl_4 + 2HCl \quad (2)$$

$$SiCl_2 + H_2 = Si + 2HCl \quad (3$$

$$H_2SiCl_2 = Si + 2HCl \quad (4)$$

$$H_3SiCl = Si + HCl + H_2 \quad (5)$$

$$SiH_4 = Si + 2H_2 \quad (6)$$

$$2SiCl = Si + SiCl_2 \quad (7)$$

Valorile numerice ale presiunilor parţiale ale compuşilor incluşi în reacţiile (1) — (7) se calculează din următorul sistem de ecuaţii:

$$\frac{p_{HSiCl_3} \cdot p_{HCl}}{p_{SiCl_4} \cdot p_{H_2}} = K_1 \quad (8)$$

$$\frac{p_{SiCl_4} \cdot p^2_{HCl}}{p^2_{HSiCl_3}} = K_2 \quad (9)$$

$$\frac{p^2_{HCl}}{p_{SiCl_2} \cdot p_{H_2}} = K_3 \quad (10)$$

$$\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2SiCl_2}} = K_4 \quad (11)$$

$$\frac{p_{HCl} \cdot p_{H_2}}{p_{H_3SiCl}} = K_5 \quad (12)$$

$$\frac{p^2_{H_2}}{p_{SiH_4}} = K_6 \quad (13)$$

$$\frac{p_{SiCl_2}}{p^2_{SiCl}} = K_7 \quad (14)$$

$$p_{SiCl_4} + p_{HSiCl_3} + p_{SiCl_2} + p_{H_2SiCl_2} + p_{SiCl} + p_{H_3SiCl} + p_{SiH_4} + p_{HCl} + p_{H_2} = 1 \quad (15)$$

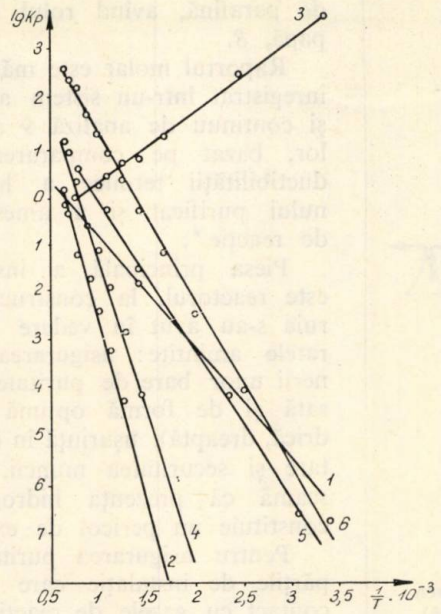


Fig. 1. Variaţia constantelor de echilibru ale reacţiilor (1—6) în funcţie de temperatură.

$$\frac{4p_{SiCl_4}+3p_{HSiCl_3}+2p_{SiCl_2}+2p_{H_2SiCl_2}+p_{SiCl}+p_{H_3SiCl}+p_{HCl}}{p_{HSiCl_3}+2p_{H_2SiCl_2}+3p_{H_3SiCl}+4p_{SiH_4}+p_{H_2}} = \frac{3p^0_{HSiCl_3}}{p^0_{H_2}} \qquad (16)$$

În ecuaţiile (8) — (14) $K_1 \ldots K_7$ sînt constantele de echilibru, a căror variaţie cu temperatura se prezintă în figura 1. Presiunile parţiale ale componenţilor s-au notat cu p şi indicele componentului respectiv. Din ecuaţia (15) rezultă că suma presiunilor parţiale ale componenţilor este egală cu o atmosferă, iar din ecuaţia (16) rezultă că numărul atomilor de clor raportat la numărul atomilor de hidrogen este constant, independent de felul transformărilor chimice. În această ecuaţie, în dreapta se prezintă situaţia iniţială, cînd în sistem există numai triclorsilan şi hidrogen, iar în partea stîngă starea de echilibru cu participarea tuturor componenţilor. Numeric, în ecuaţia (16) s-a considerat numărul gram-atomilor de clor şi hidrogen exprimaţi prin presiunile parţiale ale componenţilor.

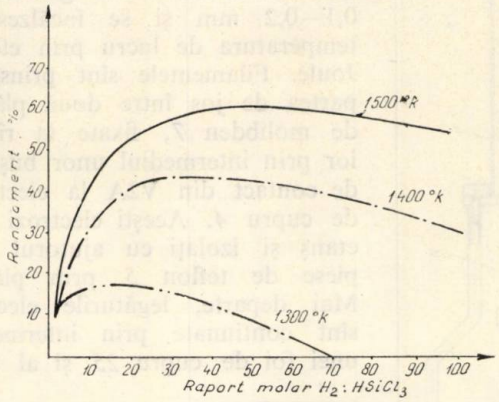


Fig. 2. Variaţia randamentului de obţinere a siliciului din triclorsilan calculat pe baza datelor termodinamice funcţie de raportul molar H_2: $HSiCl_3$ şi temperatură.

Rezolvînd acest sistem de ecuaţii în funcţie de variaţiile lui $K_1 \ldots K_7$, care, la rîndul lor, depind de temperatură, şi în funcţie de raportul $3p^0_{HSiCl_3} : p^0_{H_2}$, se obţin presiunile parţiale ale produselor de reacţie, care au rezultat în urma reducerii triclorsilanului cu hidrogen la diferite temperaturi şi raporturi molare între reactanţi. Din presiunile parţiale iniţiale şi la echilibru se poate calcula şi randamentul de reducere a triclorsilanului în condiţiile respective. Rezultatele unor asemenea calcule se dau în figura 2 [9].

Din figura 2 se vede că randamentul teoretic de reducere (la echilibru) a triclorsilanului cu hidrogen creşte o dată cu creşterea temperaturii. În funcţie de raportul molar, randamentul trece printr-o valoare maximă la fiecare temperatură calculată, atingînd valoarea cea mai mare, de 60,4%, la 1 500°K şi la raport H_2:$HSiCl_3 = 49$. Deci, reducerea totală a triclorsilanului cu hidrogen, pînă la temperatura de 1 500°K (1 227°C) şi la echilibru, nu este termodinamic posibilă, datorită faptului că o serie de compuşi, conţinînd siliciu, se află în echilibru cu siliciul elementar, presiunea lor parţială atingînd valori apreciabile. Calculele termodinamice arată că randamentul teoretic este influenţat în primul rînd de existenţa cantităţilor considerabile de silan şi monoclorsilan, mai ales atunci cînd presiunea parţială a hidrogenului în amestecul gazos iniţial are valori foarte mari în comparaţie cu triclorsilanul.

3. Partea experimentală

Aparatura utilizată este cea redată în figura 3. Două robinete *1* şi două rotametre *2* permit reglarea şi măsurarea a două fluxuri de hidrogen purificat. Unul dintre fluxuri serveşte pentru antrenarea triclorsilanului, iar celălalt se adaugă ca exces amestecului de hidrogen şi vapori de triclorsilan. Ambele fluxuri de hidrogen se usucă avansat în cîte o trapă din cuarţ *3*, care conţine triclorsilan răcit la —60°C cu un amestec zăpadă carbonică-acetonă. Din acest punct pînă la intrarea în reactor, ţevile de legătură sînt din cuarţ, unite cap la cap cu tub de polietilenă. Hidrogenul pentru antrenare trece prin barbotorul *4*, care conţine triclorsilan purificat. Barbotorul este construit dintr-un tub de cuarţ cu diametrul de 100 mm şi lungimea de 1 m, avînd o capacitate utilă de circa 10 kg triclorsilan. Pentru răcirea triclorsilanului, care are un punct de fierbere scăzut (31,5°C), barbotorul este introdus într-o cutie de tablă *5* cu pereţi dubli, cu izolaţie între ei, în care se pune agentul de răcire. Temperatura triclorsilanului se măsoară cu termometrul *t*, introdus într-o teacă practicată în barbotor. La ieşirea din barbotor, amestecului de hidrogen şi triclorsilan i se adaugă excesul stabilit de hidrogen şi, după ce trece prin trapa de cuarţ *6* pentru omogenizare, intră în reactorul *7*. Gazele reziduale sînt evacuate în aer

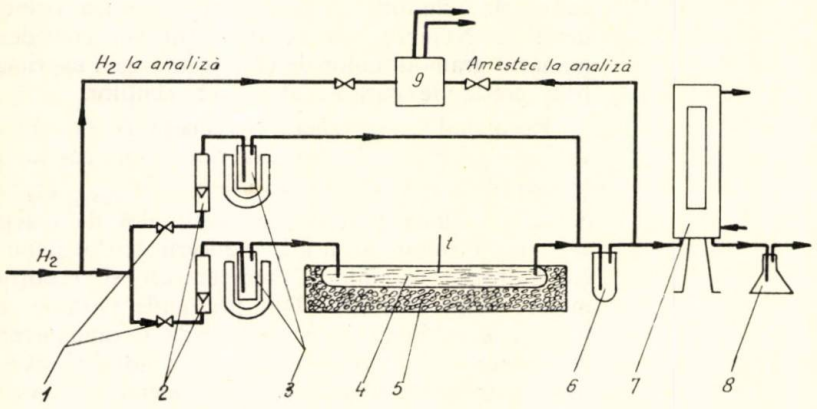


Fig. 3. Schema generală a instalației de obținere a barelor de siliciu.

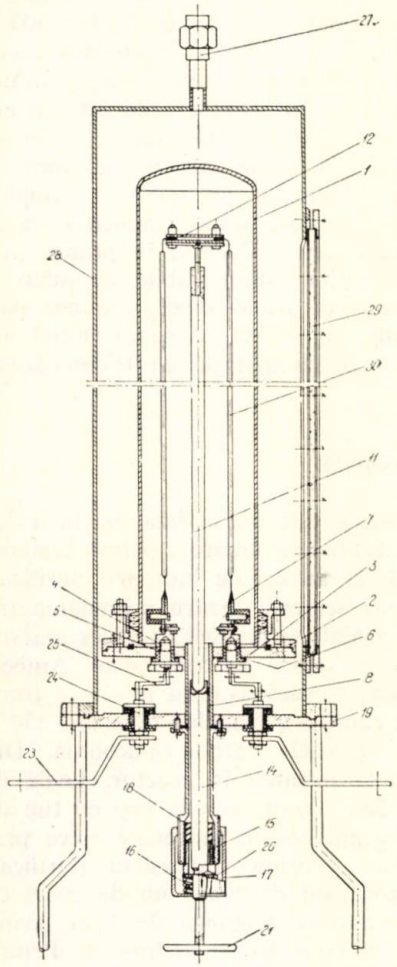


Fig. 4. Reactor pentru obținerea barelor de siliciu (secțiune frontală).

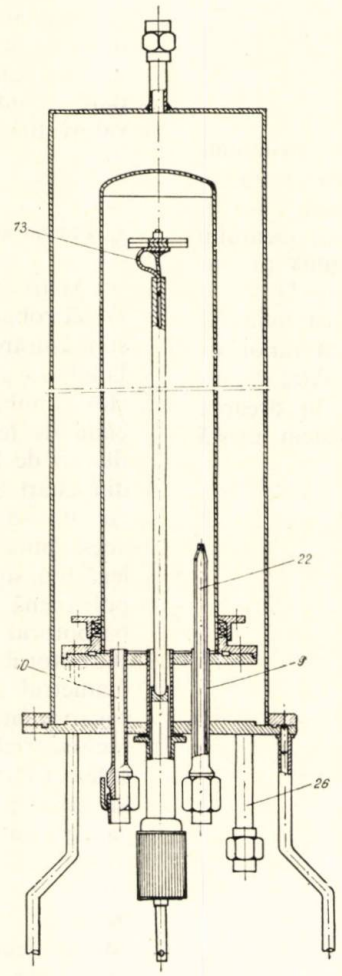


Fig. 5. Reactor pentru obținerea barelor de siliciu (secțiune laterală).

printr-o trapă care conține ulei de parafină, avînd rolul de supapă, *8*.

Raportul molar este măsurat și înregistrat într-un sistem automat și continuu de analiză *9* a gazelor, bazat pe compararea conductibilității termice a hidrogenului purificat și a amestecului de reacție *.

Piesa principală a instalației este reactorul, la construcția căruia s-au avut în vedere dezideratele amintite: asigurarea obținerii unor bare de puritate avansată și de formă optimă (cilindrică, dreaptă), ușurință în exploatare și securitatea muncii, ținînd seamă că prezența hidrogenului constituie un pericol de explozie.

Pentru asigurarea purității, în părțile de instalație care vin în contact cu gazele de reacție, s-au folosit ca materiale de construcție cuarțul și oțelul inoxidabil (V2A). Gazele vin în contact cu metalul abia în momentul părăsirii reactorului, astfel încît o sursă de impurificare din această porțiune este exclusă.

Reactorul, redat în figurile 4 și 5, este alcătuit dintr-un platan *3* din V2A, prin care trece duza din cuarț pentru introducerea amestecului de gaze *22* și țeava de evacuare a gazelor reziduale *10*. Duza proiectează gazele în bolta incintei de reacție *1*, construită dintr-un tub de cuarț de 100 mm diametru și 500 mm lungime. În acest fel se asigură o bună turbulență a gazelor în jurul filamentelor *30*, ceea ce permite obținerea unor diametre uniforme pe lungime și în secțiune. Filamentele sînt constituite din tuburi cu diametre de 2—3 mm, rulate, din tablă de tantal groasă de 0,1—0,2 mm și se încălzesc la temperatura de lucru prin efectul Joule. Filamentele sînt prinse la partea de jos între două plăcuțe de molibden *7*, fixate la rîndul lor prin intermediul unor bușoane de contact din V2A la electrozii de cupru *4*. Acești electrozi trec etanș și izolați cu ajutorul unei piese de teflon *5* prin platan. Mai departe, legăturile electrice sînt continuate prin intermediul unei foi de cupru *25* și al unor

* Acest sistem a fost pus la punct de ing. Al. Ionescu din secția analize fizice din cadrul ICECHIM.

contacte *24*, de asemenea etanșate și izolate față de placa de bază *19*. În afara reactorului, la contactele *24* sînt fixate șinele de curent *23*.

Întrucît filamentele se deformează la încălzire, s-a pus la punct un sistem care să le mențină perfect întinse în orice moment, acționînd automat față de alungirea lor. Acest sistem este alcătuit dintr-un resort *16*, comprimat cu o piesă *17* și sprijinit pe o șaibă *20*, înfiletată pe o tijă din V2A *14*, etanșată cu o presgarnitură *15*. Această tijă metalică susține o alta *11*, făcută dintr-un tub de cuarț cu pereți groși, căruia i se introduce în vîrf un cîrlig din sîrmă de molibden, pe care se sprijină o punte de molibden ce poate balansa în jurul cîrligului. Datorită comprimării resortului, filamentele sînt în permanență tensionate și deci sînt rectilinii. Puntea oscilantă are rolul de a prelua eventualele diferențe de lungime între cele două filamente. În cazul în care se dispune de filamente simple, această punte constituie totodată și conexiunea dintre ele, ea devenind un simplu suport în cazul unor filamente duble (ambele din aceeași foaie de tantal).

Incinta reactorului *1* are la partea de jos o flanșă din V2A *2*, etanșată de tubul de cuarț cu o presgarnitură și cu garnituri toroidale de cauciuc. Între incintă și platan etanșarea se face tot cu același fel de garnitură, prin strîngerea cu șuruburi.

Reactorul trebuie răcit în totalitatea lui; în caz contrar se pot produce neajunsuri, ca: depuneri de siliciu amorf pe pereții incintei de cuarț, împiedicîndu-se astfel observarea operației, distrugerea garniturilor de cauciuc, distrugerea izolațiilor electrice etc. Față de alte tipuri de reactoare, care utilizează răciri separate pentru electrozi, incintă, platan — prezentînd deci o construcție complicată — acestea, prin asigurarea unei răciri unitare, permit o construcție și o manipulare simplă. Răcirea este realizată prin circulația apei în spațiul dintre reactorul propri-zis și mantaua metalică *28* din OL. Pentru observarea reducerii, mantaua are un vizor din plexiglas *29*.

Valorile parametrilor de reacție se supraveghează cu ajutorul aparaturii de măsură și control: temperatura se urmărește cu pirometrul optic și se reglează variind curentul de încălzire; raportul molar se controlează cu aparatura menționată și se reglează fie din temperatura barbotorului, fie din debitul hidrogenului de antrenare, fie din ambele, pentru a compensa variațiile reciproce (de exemplu, la creșterea temperaturii triclorsilanului în barbotor, în cazul unei răciri discontinue, se scade debitul de antrenare); debitul de gaze se controlează cu ajutorul rotametrelor și se reglează din ventile și manostate.

În cadrul studiului variației randamentului și productivității, ținîndu-se seamă că la obținerea siliciului elementar din triclosilan și hidrogen participă mai multe reacții posibile, pentru calculul randamentului s-a adoptat o formulă constînd în raportul dintre cantitatea de siliciu obținută și cea conținută în triclorsilanul reacționat, și anume:

$$\eta = \frac{q}{\frac{G}{M} \times n} \times 100,$$

în care:

η este randamentul, %;
q — greutatea siliciului obținut, g;
G — greutatea $HSiCl_3$ consumat, g;
M — greutatea moleculară a $HSiCl_3$=146, g/mol;
n — cantitatea de siliciu per mol $HSiCl_3$=28, g/mol.

Prin viteza de depunere (productivitatea) se înțelege cantitatea de siliciu depusă pe oră, care se obține simplu din relația:

$$p = \frac{q}{h},$$

în care:

p este productivitatea, g/h;
q — greutatea siliciului obținut, g;
h — durata unei șarje, h.

4. Rezultatele obținute

Rezultatele obținute au permis să se precizeze influența unor factori asupra randamentului de reducere a triclosilanului cu hidrogen, a vitezei de depunere a siliciului (productivitate) și asupra structurii barelor de siliciu obținute. Analizînd datele experimentale obținute redate în tabela 1, se constată că:

— randamentul de reducere a triclorsilanului cu hidrogen crește cu creșterea raportului molar H_2:$HSiCl_3$, iar productivitatea se află într-o dependență inversă;

— randamentul de reducere și viteza de depunere a siliciului sînt influențate de diametrul final al barelor de siliciu obținute, și anume: cu cît este mai mare diametrul final cu atît sînt mai mari randamentul reducerii și viteza de depunere (diametrul final al barelor variază de la 12 la 20 mm).

Dacă se sistematizează datele din tabela 1 și se reprezintă variația randamentului în funcție de raportul molar H_2:$HSiCl_3$ la bare de siliciu cu diametrul final între 12—16 și 16—20 mm, se obțin curbele *1* și *2* din figura 6. De aici rezultă că la o

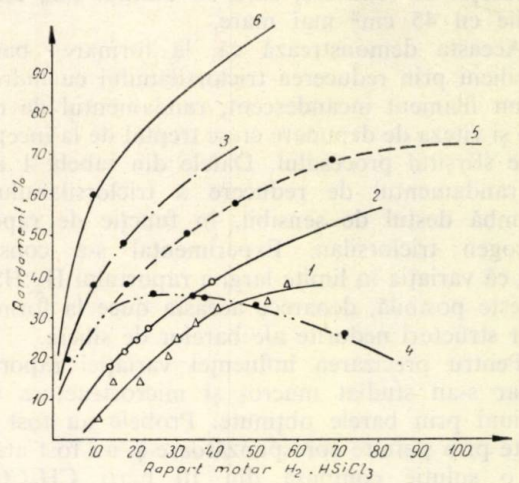


Fig. 6. Randamentele de obținere a siliciului din triclorsilan, în funcție de raportul molar H_2: $HSiCl_3$.

Tabela 1

Nr. crt.	Diametrul barei, mm	Durata şarjei, h	Raport molar H_2: $HSiCl_3$	Randamentul, %	Productivitatea, g/h	Debitul $HSiCl_3$, moli/h	Debitul H_2, moli/h	Cantitatea de siliciu obţinut, g	Consumul de energie, kWh
1	17	37	69	52	9,5	0,65	44,5	350	446
2	18	31	52,8	48,8	11,9	0,87	47,1	370	403
3	12	22	52,8	34	10	0,87	47,1	220	208
4	17	35	52	42	10	0,86	44,5	350	384
5	18	33	45	35	11,8	1,22	54,3	390	370
6	(18,5)*	33	39	38,6	12,4	1,14	44,5	410	410
7	18	31	37	32,4	12,5	1,35	50,4	380	428
8	18,5	33,2	37	35	11,9	1,20	45	395	398
9	15	27	36,5	37,5	12,8	1,28	47,1	345	350
10	18,5	30	35	32	14	1,55	54	420	415
11	12	18,5	33,5	28,7	10,8	1,38	44,5	200	165
12	19	35	32	35	13,7	1,40	44,5	480	438
13	12	18,5	30,4	28,7	11,9	1,47	44,5	220	132
14	17	32,5	30	30,2	12,5	1,48	44,5	408	415
15	15	23	30	25,5	12,6	1,77	44,5	290	240
16	15,5	25	29,9	24,6	12,7	1,83	54,8	318	276
17	(18,5)*	29	29,7	34,6	14,5	1,51	44,5	420	326
18	10	21	29	15,6	6,95	1,54	44,5	140	192
19	15	34	27,7	20,9	9,4	1,62	44,5	320	399
20	8	8	27,5	27,2	13,4	1,75	48,1	107	73
21	12	20	25,5	25	9,75	1,40	35,7	191	187
22	15	29,5	23,5	23	9,25	1,52	35,7	290	302
23	18	30	23,5	27,5	14,7	1,93	45,3	440	365
24	10	17	22,9	17,8	9,7	2,01	44,5	163	159
25	(18) *	28	22	25,2	14,3	2,02	44,5	400	338
26	15	26	22	31,5	17,9	2,08	44,5	465	320
27	14	39	21	15	7,3	1,69	35,7	285	409
28	20	40	20,7	26,6	12,6	1,73	35,7	515	496
29	(18) *	26	20,7	24,2	14,6	2,14	44,5	380	296
30	12	19,7	20,5	24,0	11,7	1,74	35,7	230	179
31	15	22	18,2	20,3	14,1	2,54	44,5	310	226
32	19	42	17,6	21,6	12,2	2,02	35,7	515	545
33	15	21	17,3	22,5	13,6	2,17	35,7	285	222
34	17	25	16,1	23	15,2	2,38	35,7	380	269
35	14	20	14,7	14,8	12,8	3,04	35,7	255	209
36	16	26,5	13,9	18,3	13,2	2,57	35,7	350	257

* Cifrele din paranteze au fost calculate.

diferenţă medie de 4 mm în diametru randamentul este în medie cu circa 10% mai mare la barele cu diametre mai mari. Aceasta se explică prin mărirea suprafeţei de reducere, care, în ultimul caz, este în medie cu 45 cm^2 mai mare.

Aceasta demonstrează că, la formarea barelor de siliciu prin reducerea triclorsilanului cu hidrogen pe un filament incandescent, randamentul de reducere şi viteza de depunere cresc treptat de la începutul către sfîrşitul procesului. Datele din tabela 1 arată că randamentul de reducere a triclorsilanului se schimbă destul de sensibil, în funcţie de raportul hidrogen: triclorsilan. Experimental s-a constatat însă că variaţia în limite largi a raportului H_2:$HSiCl_3$ nu este posibilă, deoarece aceasta duce la formarea unor structuri nedorite ale barelor de siliciu.

Pentru precizarea influenţei variaţiei raportului molar s-au studiat macro- şi microstructura unor secţiuni prin barele obţinute. Probele au fost pregătite prin şlefuire corespunzătoare şi au fost atacate cu o soluţie compusă din 10 părţi CH_3COOH glacial, trei părţi HNO_3 şi o parte HF timp de circa 5 min.

În figura 7 sînt prezentate macrostructurile unor bare de siliciu obţinute cu variaţii mari ale raportului molar H_2:$HSiCl_3$ pe parcursul unei şarje. Se observă straturi concentrice delimitate de zone mai corodate. Structura straturilor constă din cristale alungite, orientate radial în direcţia fluxului termic, care se întrerup la începerea unui alt strat, adică a unui nou front de cristalizare.

Din figura 8 (mărime 20 ×) se vede că barele stratificate au o secţiune eterogenă. Părţile întunecate sînt mai puternic corodate. Acestea au o structură foarte poroasă şi constau din siliciu amorf (pulverulent), înconjurat de rămăşiţe de hidrogen sau clorsilani.

La mărirea de 100 ori a unei părţi din proba *15* (fig. 9) se văd microstructurile straturilor. Se observă că structurile cuprind mai multe substraturi aderente, diferenţiate prin grade de atac diferite şi fisuri în reţea sau circulare groase.

La topirea unor asemenea bare în vid, gazele trec sub formă de explozii mici în spaţiul vidat, împroşcînd siliciul lichid, ceea ce poate compromite operaţia de topire.

În figura 10 se prezintă pentru comparaţie macrofotografia unor bare de siliciu obţinute fără variaţia raportului H_2:$HSiCl_3$ sau a temperaturii. În figura 11 (20 ×) şi 12 (100 ×) sînt date microfotografiile structurii unor asemenea bare. Din figurile 10—12 se constată lipsa stratificărilor, forma şi orientarea cristalelor în bare fiind corespunzătoare.

Formarea unor neomogenităţi în barele de siliciu este determinată şi de schimbarea bruscă a temperaturii sub 1 000°C. Din acest motiv, reglarea temperaturii între limite de cel mult ± 50°C este o condiţie necesară pentru obţinerea barelor de siliciu cu o structură corespunzătoare. După întreruperea curentului şi răcirea barelor, la reluarea încălzirii, de obicei se formează o structură neomogenă.

Aspectul general al unor bare de siliciu obţinute pe reactorul descris este prezentat în figura 13.

Pentru compararea datelor experimentale obţinute de autori cu unele date teoretice şi experimentale, figura 6 s-a completat cu curbele *3*, *4*, *5* şi *6* realizate de alţi cercetători.

Curba *3* reprezintă datele termodinamice ale lui R. F. Lever [11], curba *4* — datele termodinamice ale lui I. Niederkorn şi A. Wohl [9], iar curba *6* — datele obţinute de E. Wolf şi R. Teichmann [10] pe baza unor calcule cu mare aproximaţie şi neţinînd seamă de existenţa H_2SiCl_2, H_3SiCl şi SiH_4 la echilibru. Tocmai din acest motiv E. Wolf şi R. Teichmann obţin, prin apreciere, randamente foarte mari, care diferă mult de datele experimentale.

În calculele din care au rezultat curbele *3* şi *4* s-a luat în consideraţie existenţa tuturor componenţilor reali, însă în cazul curbei *3*, R. F. Lever a recurs, de asemenea, la unele aproximări esenţiale, luînd valoarea medie a constantelor termodinamice între 800 şi 1 500°K, ceea ce a influenţat rezultatele obţinute, randamentele fiind mai mari decît cele experimentale. Curba *5* reprezintă datele experimentale ale lui S. Alikberov [3], care coincid practic cu datele termodinamice ale lui I. Niederkorn şi A. Wohl, pînă cînd excesul de hidrogen nu devine prea mare în amestec cu triclorsilanul. Devierea datelor termodinamice de la cele experimentale se explică prin aceea că, potrivit calculelor termodinamice, în cazul rapoartelor H_2:$HSiCl_3$ mari, în faza gazoasă există la echilibru cantităţi considerabile de SiH_4 şi H_3SiCl. Se cunoaşte,

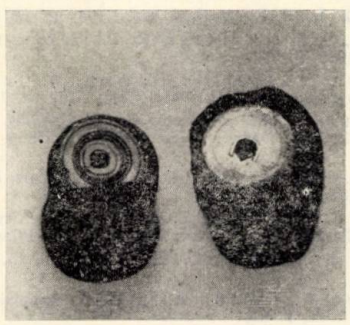


Fig. 7. Macrofotografia barelor de siliciu secţionate (1 : 1).

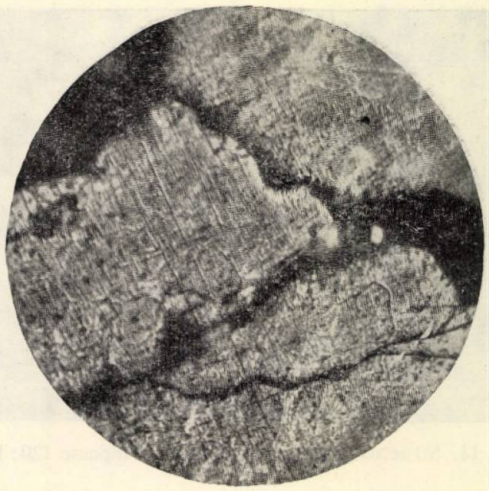


Fig. 8. Microfotografia straturilor în bare de siliciu (20 : 1).

Fig. 9. Microfotografia straturilor în bara de siliciu 15 (100 : 1).

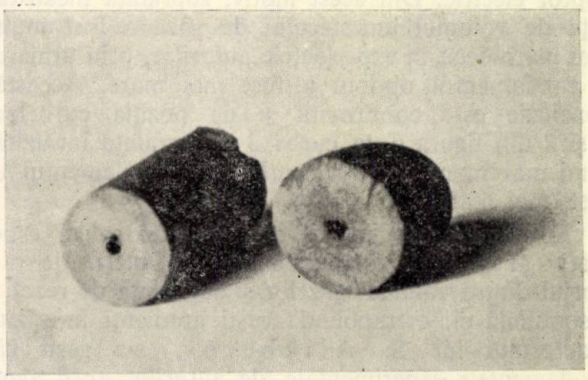


Fig. 10. Macrofotografia barelor secţionate de siliciu compacte (2 : 1).

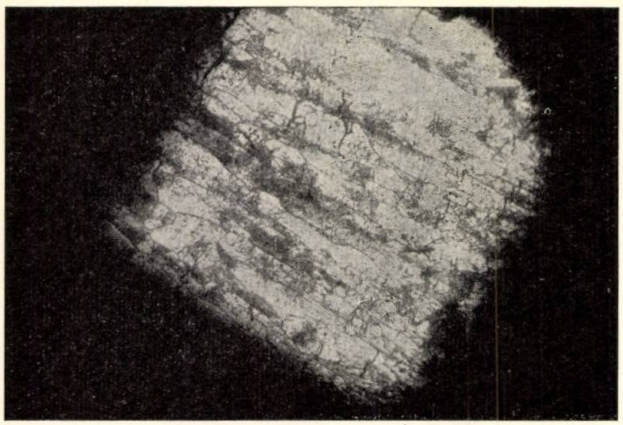


Fig. 11. Structura barelor de siliciu compacte (20: 1).

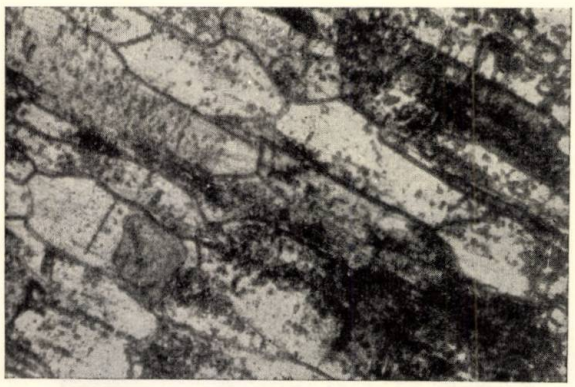


Fig. 12. Microstructura barelor de siliciu compacte (100: 1).

pe de altă parte, că echilibrul între hidrogen şi siliciu se stabileşte foarte încet, ceea ce nu a putut avea loc în condiţiile experienţelor efectuate de S. Alikberov.

Randamentele de reducere a triclorsilanului cu hidrogen obţinute de autori şi reprezentate prin curbele *1* şi *2* în figura 6 sînt în medie cu 20% mai mici decît cele obţinute de S. Alikberov. Aceasta se poate explica prin diferenţa esenţială dintre construcţia reactorului folosit de S. Alikberov şi aceea a reactorului reprezentat în figurile 4 şi 5. Primul a folosit pentru reducerea triclorsilanului cu hidrogen suprafaţa interioară a unui tub de cuarţ ($\varnothing = 40$ mm), încălzit din exterior cu un cuptor electric. Din acest motiv, suprafaţa încălzită faţă de volumul amestecului de gaze a fost mult mai mare decît în experienţele autorilor, prin urmare şi randamentul obţinut a fost mai mare. Această concluzie este confirmată şi de poziţia curbelor *1* şi *2* din figura 6, la curba *2* — suprafaţa încălzită fiind mai mare decît la curba *1* — randamentul a fost mai mare.

Folosind aceste curbe, s-a făcut un calcul estimativ al creşterii randamentului în funcţie de raportul dintre volumul gazelor şi suprafaţa de reacţie disponibilă şi, extrapolînd aceşti gradienţi în cazul reactorului lui S. Alikberov, s-a găsit că randamentele experimentale ale autorilor ar fi avut 20—25% în plus, ceea ce ar apropia sensibil curbele *1* şi *2* de curba *5*.

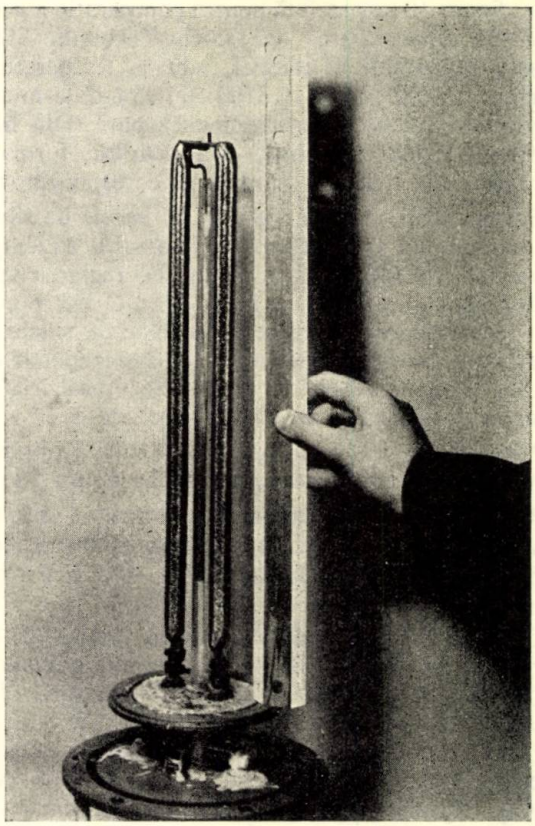


Fig. 13. Aspectul general al barelor de siliciu obţinute.

Din cele menţionate se pot desprinde următoarele concluzii:

1. În urma studiului experimental privind influenţa raportului molar H_2:$HSiCl_3$ asupra randamentului de reducere a triclorsilanului s-a constatat că acesta creşte cu creşterea raportului H_2:$HSiCl_3$ şi se află între 15 şi 52% la rapoarte între 13 şi 70.

2. Menţinerea constantă a temperaturii şi raportului molar H_2:$HSiCl_3$ în timpul procesului de reducere permite obţinerea unor structuri cristaline compacte.

3. S-a construit un tip de reactor original, care asigură producerea unor bare de siliciu cilindrice ce pot fi prelucrate prin topire zonară, reactor care se poate folosi în producţia industrială.

Bibliografie

1. Theuerer, H. C. În: J. Electrochem. Soc., **107**, nr. 1, 1960, p. 29.
2. Szekely, G. În: J. Electrochem. Soc., **104**, nr. 11, 1957, p. 663.
3. Alikberov, S. S. şi Sclover, K. P. În: Zhur. Neorg. Khim., **5**, nr. 3, 1960, p. 513.
4. Niederkorn, I., Laudoniu, D., Wohl, A., Teodorescu, R. şi Popescu, N. În: Rev. Chim., **14**, nr. 2, 1963, p. 77.
5. Tannenbaum, N. Semiconductor Crystal Growing. În: Semiconductors, editat N. Hannay, New York, Publishing Corp., 1959, p. 87.
6. Goudet, G. şi Meuleau, C. Les Semiconducteurs, Paris, Eyrolles, 1958, p. 181.
7. Pfann, W. C. Technique of Zone Melting and Crystal Growing. În: Solid State Physics, **4**, New York, Academic Press, 1957, p. 423.
8. Roman, P. şi Nicolau, F. În: Rev. Chim., **13**, nr. 11, 1962, p. 653.
9. Niederkorn, I. şi Wohl, A. În: Revue Roumaine de Chimie, **11**, nr. 1, 1966, p. 85.
10. Wolf, E. şi Teichmann, R. În: Z. Chem., **2**, 1962, p. 343.
11. Lever, R. F. IBM. În: J. Res. Development, **8**, 1964, p. 460.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

În prezent sicativarea uleiurilor vegetale se poate realiza printr-o nouă metodă care permite obţinerea de duble legături conjugate prin complexarea uleiurilor cu carboxili metalici, urmată de descompunerea complecşilor cu ajutorul oxidului de carbon. Este cunoscut faptul că dublele legături conjugate imprimă uleiurilor vegetale proprietăţi sicative.
Metodele uzual folosite pînă acum utilizează catalizatori sau alcalii, la temperaturi ridicate, realizînd un grad de conjugare al dublelor legături de numai 20—30%. Noua metodă pusă pentru moment la punct în fază de laborator permite realizarea unui grad de conjugare al dublelor legături de 90—97%, nemodificînd în acelaşi timp structura trigliceridelor, aşa cum se întîmplă în cazul folosirii de alcalii.
Cercetările efectuate cu ulei de soia şi ulei de in tratate cu fier pentacarboxil au dus la formarea de complecşi de fier tricarbonilic. Aceştia sînt descompuşi cu ajutorul oxidului de carbon, la temperaturi cuprinse între 180 şi 200°C, sub presiune, cu regenerarea pentacarboxilului de fier şi obţinerea unor uleiuri cu duble legături conjugate, din care 95% se află în configuraţie trans-trans. Metoda descrisă prezintă interes atît pentru industria lacurilor şi vopselelor cît şi pentru industria produselor macromoleculare, în care uleiurile astfel prelucrate pot deveni produse intermediare valoroase.

Un nou catalizator pentru sinteza acrilonitrilului din propilenă şi amoniac a fost realizat în S.U.A., pentru înlocuirea actualului catalizator folosit în procedeul Sohio, fosfomolibdatul de bismut, care implică, o dată cu extinderea procedeului, cantităţi din ce în ce mai mari de bismut. În S.U.A., în anul 1965, o treime din consumul total de bismut a fost destinat fabricării de fosfomolibdat de bismut pentru sinteza acrilonitrilului.

Conform unor cercetări recente efectuate în S.U.A., cei doi hormoni tiroidieni sintetici, l-tiroxina şi *L*-tiiodtiroxina, folosiţi în proporţie de 4:1, pot înlocui acţiunea metabolică a glandei tiroide.

O nouă fibră sintetică rezistentă la temperaturi ridicate a fost obţinută prin condensarea diaminobenzidinei cu un diizoftalat. Polibenzimidazolul rezultat rezistă vreme îndelungată la temperaturi de peste 160°C.

Un nou ciclu pentru fixarea bioxidului de carbon a fost recent descoperit. Pînă în prezent se considera că singurul mecanism de fixare a bioxidului de carbon era fotosintetic prin intermediul fosfaţilor pentozelor. Cercetările recente au scos în evidenţă faptul că bacteria *chlorobium thiosulfatophilum* fixează bioxidul de carbon din atmosferă independent de ciclul menţionat.

Noi peroxizi folosiţi drept iniţiatori de polimerizare au fost realizaţi. Principalele grupe de peroxizi asupra cărora s-au axat cercetările din ultimul an sînt: *terţ*-butilperesterii, diacilperoxizii şi peracetalii. Din cadrul primei grupe s-au realizat şi experimentat următorii peroxizi:
— perpivalatul — care este foarte reactiv şi se poate mînui la temperatura camerei, dar trebuie depozitat sub răcire continuă;
— peroxi-2-etilhexanoatul — care are o reactivitate similară cu cea a peroxidului de benzoil pe care îl poate înlocui în răşinile poliesterice;
— monopermaleatul — care are o oarecare solubilitate în apă şi formează soluţii stabile de săruri cu carbonaţii, bicarbonaţii şi hidroxizii.
Din grupa diacilperoxizilor cei mai interesanţi sînt di-3,5,5-trimetilhexanoilperoxidul şi di-*n*-nonanoilperoxidul. Acest din urmă peroxid se obţine prin ozonizarea alcoolilor corespunzători rezultaţi prin oxosinteză şi are o reactivitate deosebit de mare. În plus, faptul că se prezintă sub formă lichidă şi este solubil în hidrocarburi permite să se întrevadă largi utilizări de perspectivă acestui peroxid. Dintre percetali, 2,2-bis (*terţ*-butilperoxi)-butanul obţinut prin condensarea butilhidroperoxidului cu metiletilcetona apare a fi una dintre cele mai utile surse de radicali *terţ*-butilperoxi, pentru legături încrucişate în elastomeri. Percetalii sînt mai puţin volatili decît di-*terţ*-butilperoxidul şi au o reactivitate de acelaşi ordin.
Pentru măsurile de securitate legate de manipularea, depozitarea şi transportul peroxizilor, în ţările producătoare s-au stabilit norme corespunzătoare. În ceea ce priveşte peroxidul de benzoil, în Anglia se interzic transportul şi manipularea produsului uscat, în timp ce în S.U.A. nu s-a luat încă o asemenea măsură.

Zeoliţii sintetici au început să prezinte din ce în ce mai mult interes în vulcanizarea cauciucurilor ca purtători de compuşi ai sulfului. În acest sens, în Uniunea Sovietică s-au efectuat cercetări extinse cu privire la folosirea unor zeoliţi sintetici, avînd pori cu un diametru de 10 Å, pe care s-au adsorbit compuşi gazoşi sau lichizi. Astfel, pentru polimerizarea *cis*-1,4-butadienei sau pentru obţinerea cauciucului butadiensodic, s-au folosit zeoliţi pe care s-au adsorbit bioxid de sulf, hidrogen sulfurat sau mercaptani. În acest scop, zeoliţii sînt deshidrataţi la temperaturi de 500—520°C. Experienţele au dovedit că aceşti zeoliţi degajă la temperatura de vulcanizare compuşii cu sulf adsorbiţi.

Sudura materialelor plastice cu ajutorul ultrasunetelor constituie o nouă metodă de lucru elaborată în U.R.S.S. pentru răşinile termorigide, şi în Olanda pentru răşinile termoplastice. Pentru lipirea a două suprafeţe termoplastice, piesele sînt supuse cîteva fracţiuni de secundă unei vibraţii ultrasonice.

Acidul tereftalic se obţine printr-un nou procedeu pus la punct la nivel de pilot de Ube — Japonia, în vederea fabricării de fibre poliesterice. Procedeul Ube est

un procedeu Henkel modificat, în sensul că trecerea benzoatului de potasiu la tereftalat se realizează cu ajutorul oxidului de carbon în locul bioxidului de carbon, realizîndu-se randamente mari (circa 77%) şi o durată de reacţie mai scurtă (cu 20—25%) faţă de procedeul Henkel. Procedeul Ube porneşte tot de la toluen, pe care, în prezenţă de catalizator, îl oxidează la acid benzoic. Acidul benzoic este neutralizat cu hidroxid de potasiu cu formare de benzoat de potasiu şi hidrogen. Benzoatul de potasiu este tratat cu oxid de carbon, în prezenţă de catalizatori, şi de carbonat de potasiu, cu formare de tereftalat de potasiu. Drept catalizator s-au folosit bioxidul de silice, trioxidul de aluminiu, bioxidul de titan, oxidul de zinc, de cadmiu, de plumb sau mangan, sau halogenurile sau carbonaţii acestor metale. Din cercetările făcute, Ube a ales, pentru a obţine randamente optime, catalizatori pe bază de cadmiu şi zinc.
Ceea ce deosebeşte în principal procedeul Ube de procedeul Henkel constă în faptul că, în timp ce la acesta din urmă trecerea benzoatului de potasiu în tereftalat decurge printr-o reacţie de disproporţionare, în care din două molecule de benzoat rezultă o moleculă de tereftalat şi una de benzen, în procedeul Ube, dintr-o moleculă de benzoat rezultă o moleculă de tereftalat. Pentru obţinerea acidului tereftalic liber, tereftalatul de potasiu rezultat prin procedeul Ube este tratat cu acid fosforic. Fosfatul de potasiu rezultat ca subprodus este mai întîi tratat cu hidroxid de calciu, cu formare de fosfat de calciu şi hidroxid de potasiu, acesta din urmă fiind reciclat. Pentru recuperarea acidului fosforic, fosfatul de calciu este tratat cu acid sulfuric diluat. În prezent, Ube cercetează comparativ utilizarea acidului oxalic în locul acidului fosforic.

Un procedeu continuu pentru obţinerea sorbitei prin hidrogenarea catalitică a glucozei sub presiune ridicată a fost pus la punct de către Institutul de cercetări pentru presiuni înalte din Budapesta. Noul procedeu constă din două faze şi prezintă, în comparaţie cu procedeul cu o singură fază, avantajul obţinerii unui produs finit de o calitate superioară şi cu randamente mai bune. Noul procedeu a fost cercetat în fază-pilot timp de trei ani, şi pe baza datelor obţinute s-au proiectat două instalaţii continue, una de 1 000 t/an şi cealaltă de 3 000 t/an. Prin punerea la punct a noului procedeu, R. P. Ungară este a patra ţară din lume producătoare de sorbită printr-un procedeu continuu.

Un procedeu continuu pentru fabricarea continuă a tetraalchiloxisilanilor a fost pus la punct în R. S. Cehoslovacă. Procedeele uzuale folosite la fabricarea acestor produse necesare în industria cauciucurilor siliconice constau din esterificarea tetraclorsilanului. Aceste procedee întîmpinau o serie de dificultăţi, ca eliminarea completă a acidului clorhidric din esteri, randamente mici şi pierderi de clorsilani o dată cu eliminarea acidului clorhidric. Noul procedeu cu care aceste dificultăţi sînt înlăturate constă din esterificarea tetraclorsilanului cu alcooli alifatici saturaţi, la temperaturi variind între 65 şi 180°C. De asemenea, noul procedeu prezintă şi avantajul unei reduceri a numărului de utilaje necesare industrializării.

Obţinerea azotatului de amoniu cu un conţinut de 34,5% N, prin procedeul ICI, constă din neutralizarea unei soluţii de acid azotic — în care se găsesc dizolvate mici cantităţi de antiaglomeranţi — cu amoniac gaz, la presiunea atmosferică, pentru obţinerea unei soluţii de azotat de amoniu de 87%. Pierderile de amoniac sînt reduse la minimum prin realizarea neutralizării în două reactoare succesive. În primul reactor, reacţia de neutralizare este dusă pînă la $pH = 3—4$ şi abia în al doilea reactor soluţia este adusă la pH neutru. Căldura rezultată în timpul neutralizării este folosită la preîncălzirea acidului azotic folosit ca materie primă. Soluţia de azotat de amoniu de 87% este concentrată într-un evaporator în film, pentru obţinerea unei topituri conţinînd 99,5% azotat de amoniu. Aceasta este pulverizată într-un turn de granulare. Granulele parcurg circa 70 m pînă la baza turnului, în care timp sînt răcite la temperatura de 40°C printr-un curent de aer introdus pe la baza turnului. Granulele colectate la baza turnului au o mărime cuprinsă între 1 şi 3 mm. Granulele mai mici, separate printr-o operaţie de sitare, sînt dizolvate în acid azotic şi recirculate în neutralizator.
Pentru a reduce investiţiile, turnul de granulare este confecţionat din beton armat, căptuşit cu foi de aluminiu. Consumurile specifice de materii prime, utilităţi şi manoperă pentru o tonă de azotat de amoniu pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 350 000 t/an sînt următoarele (în necesarul de manoperă nefiind inclus şi cel pentru ambalarea produsului): amoniac 220 kg, acid azotic 804 kg, antiaglomerant 11,4 kg, abur de 13 ata 420 kg, energie electrică 17 kWh şi manoperă 3 oameni/schimb.

Obţinerea ureei din amoniac, oxid de carbon şi sulf constituie un nou procedeu pus la punct în U.R.S.S.
Procedeele uzuale de obţinere a ureei cu ajutorul bioxidului de carbon prezintă dezavantajul unor randamente relativ reduse (50—60%) şi necesită presiuni ridicate (pînă la 200 at) şi temperaturi de ordinul a 200°C, ceea ce implică şi investiţii ridicate.
Noul procedeu bazat pe reacţia oxidului de carbon cu sulf şi amoniac în metanol necesită presiuni şi temperaturi mult mai reduse şi permite obţinerea unor randamente de pînă la 98%. Noul procedeu constă în introducerea continuă a metanolului, amoniacului şi sulfului într-un rezervor de alimentare cu materie primă în asemenea proporţii încît compoziţia acesteia să fie 21,3% amoniac, 14,2% sulf, 3,5% hidrogen sulfurat şi 61% metanol. Acest amestec este trecut printr-un schimbător de căldură şi introdus sub presiunea de 21—36 at în coloana de reacţie pe la partea superioară.
Durata de şedere a reactanţilor în coloană este de 25—30 min, temperatura este menţinută la 110°C şi presiunea de 21 at. Oxidul de carbon în amestec cu hidrogenul sulfurat evacuaţi pe la partea superioară a coloanei sînt introduşi într-un reactor în care hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf. Soluţia de la baza coloanei conţinînd metanol, uree, amoniac şi hidrogen sulfurat dizolvat este evacuată şi destinsă la presiunea atmosferică pentru separarea produselor gazoase. Fracţiunea lichidă este introdusă într-un concentrator în care ureea cristalizează. Vaporii de amoniac şi hidrogen sulfurat sînt trecuţi printr-un condensator. Condensatul este colectat într-un vas intermediar, unde se adaugă metanol proaspăt pentru compensarea pierderilor.
Ureea cristalizată este separată prin centrifugare şi apoi supusă uscării. Ureea brută astfel obţinută conţine în medie 2% sulf. Consumul de materii prime pentru o tonă de uree conţinînd 2% sulf este următorul: amoniac 555 kg, oxid de carbon 900 kg (considerînd un randament de 80%) şi sulf 20 kg. De asemenea sînt necesare mici cantităţi de metanol folosit ca mediu de reacţie.

Acidul azotic obţinut la presiunea medie a fost pus la punct în Italia de către Fauser — Montecatini. Presiunea de lucru în acest procedeu este de 4—5 at, iar produsul rezultat are o concentraţie de 53—62%, în funcţie de necesităţi.
Consumurile specifice pe tona de acid azotic prin acest procedeu sînt următoarele: amoniac 285 kg, energie electrică 40 kWh pentru turbine şi 250 kWh pentru electromotoare, apă de răcire 230 m³. În acest procedeu se recuperează circa 1,5 t abur/t acid azotic.

Obţinerea acidului azotic în două trepte de presiune este determinată în unele instalaţii de faptul că cele două faze importante ale fabricaţiei, şi anume oxidarea amoniacului şi oxidarea oxidului de azot, nu decurg în condiţii optime la aceeaşi presiune. Astfel, la o creştere a presiunii se observă o scădere a randamentului de oxidare a amoniacului şi o creştere a randamentului de oxidare a oxidului de azot. Aceste deosebiri au determinat o serie de constructori de instalaţii de acid azotic să adopte presiuni diferite. Astfel, Societé Chimique de la Grande Paroisse realizează oxidarea amoniacului la presiuni cuprinse între 2 şi 3,5 at, cu un randament de 97% şi cu un consum redus de catalizator.
La adsorbţie presiunea de lucru este de 8—9 at. Din turnul de absorbţie rezultă un acid azotic de 65—67% care poate fi ridicată la 69—70% prin introducerea unei instalaţii de preoxidare. Căldura de reacţie rezultată la oxidarea amoniacului este suficientă pentru a acţiona cu ajutorul aburului generat două compresoare, montate coaxial, unul pentru aer şi altul pentru oxidul de azot. Dacă acţionarea compresoarelor se face cu ajutorul energiei electrice, instalaţia de acid azotic produce abur. Procedeul permite realizarea de linii tehnologice individuale cu capacităţi de producţie de pînă la 350 t/zi. Viaţa catalizatorului este de circa 4 000 de ore. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pentru obţinerea unei tone de acid azotic sînt următoarele: amoniac 280 kg, catalizatori platină 90 mg, apă tehnologică 0,5 m³, apă de răcire 130 m³, energie electrică 8 kWh.

F. Olaru, Angela Triandaf, V. Mavromati, D. Dumbravă şi Constanţa Netejoru

PRELUCRAREA MINEREURILOR DE SILICAT DE MANGAN

Dezvoltarea continuă a industriei oţelurilor a dus la creşterea consumului de mangan sub formă de feromangan şi mangan electrolitic, ceea ce a determinat efectuarea de studii pentru găsirea unor procedee care să poată valorifica şi minereurile sărace de mangan (Mn sub 30—35%), care nu pot fi valorificate prin procedeele clasice [3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12 şi 13].

Minereurile sărace în care manganul se află sub formă de silicaţi sau granaţi şi care constituie zăcăminte importante în mai multe ţări nu se exploatează, neexistînd nici un procedeu aplicat pe scară industrială pentru valorificarea lor.

În diferite ţări s-au întreprins studii pentru găsirea unor procedee care să permită valorificarea manganului din aceste minereuri greu de prelucrat prin procedeele clasice [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 şi 14].

Această lucrare prezintă rezultatele obţinute ca urmare a experimentărilor efectuate în laborator, pentru stabilirea unei tehnologii care să permită valorificarea manganului şi fierului dintr-un minereu sărac din ţara noastră.

Minereul de mangan pe care s-au efectuat experimentările a avut următoarea compoziţie chimică:

26—27% Mn, 10—11% Fe, 33—34% SiO_2,
4,52—4,7% CaO, 5,4—5,66% Al_2O_3,
0,31—0,36% S, 0,23% P.

Cea mai mare parte din manganul conţinut în minereu se găseşte legat sub formă de silicaţi (27—29%) şi alumosilicaţi (30—34%). Restul de 30—38% se află legat sub formă de oxizi (10—14%) şi carbonaţi (20—24%).

Luînd în considerare caracteristicile materiei prime (minereul silicios) a fost necesar să se experimenteze procedee care să dea posibilitatea trecerii manganului şi fierului din minereu în compuşi care să poată fi prelucraţi cu uşurinţă, în vederea valorificării acestora.

1. LUCRĂRI EXPERIMENTALE

S-au experimentat următoarele variante de prelucrare a minereului de mangan:

1. Topire sulfurantă în cuptor electric.
2. Clorurare cu clor gazos şi alţi cloruranţi.
3. Desiliciere prin tratare cu alcalii.

1. Topire sulfurantă în cuptor electric

La topirea sulfurantă în cuptor electric, s-au urmărit sulfurarea manganului şi fierului cu ajutorul unui sulfurant şi colectarea sulfurilor de mangan şi fier într-o mată.

Alegerea acestei variante de prelucrare a fost determinată de:

— stabilitatea sulfurii de mangan la temperaturi ridicate; [log P_{S_2} (MnS) = — 6 la 1 400°C];

— utilizarea manganului ca desulfurant al oţelurilor, datorită stabilităţii mai mari a MnS faţă de FeS; [log P_{S_2} (FeS) = — 1 la 1 400°C];

— existenţa unor tehnologii industriale care folosesc procedeul sulfurării minereurilor de silicaţi (industria nichelului);

— posibilitatea realizării sulfurării oxizilor şi silicaţilor de mangan la temperatura de 1 400°C (1 673°K), conform calculelor energiilor libere ale reacţiilor:

$$MnO + S + C = MnS + CO \quad (1)$$

$\Delta G = -86{,}6$ kcal (1 673°K)

$$MnOSiO_2 + S + C + CaCO_3 = MnS + CaOSiO_2 + CO + CO_2 \quad (2)$$

$\Delta G = -120{,}2$ kcal (1 673°K)

$$MnO + FeS_2 + C = MnS + FeS + CO \quad (3)$$

$\Delta G = -86{,}5$ kcal (1 673°K)

$$MnOSiO_2 + FeS + C + CaCO_3 = MnS + FeS + CaOSiO_2 + CO + CO_2 \quad (4)$$

$\Delta G = -120$ kcal (1 673°K)

$$MnOSiO_2 + CaSO_4 + 4C = MnS + CaOSiO_2 + 4CO \quad (5)$$

$\Delta G = -41{,}2$ kcal (1 673°K)

Pentru reacţiile (1) — (5) valorile energiei libere sînt negative la 1 400°C (1 673°K), ceea ce arată că reacţiile sînt posibile.

Experimentările s-au efectuat într-un cuptor electric monofazat cu transmisia curentului prin materialul topit, avînd o putere de 20 kW.

Cuptorul a fost căptuşit cu cărămizi cromomagnezitice.

Şarja sub formă de pelete s-a introdus în cuptor, care a fost în prealabil încălzit. După terminarea operaţiei, materialul topit a fost evacuat în creuzete de grafit, produsele topirii separîndu-se după răcire.

Experimentările au avut drept scop determinarea condiţiilor optime pentru trecerea manganului în mată. Astfel s-au efectuat încercări de topire în care au fost variaţi următorii parametri:

— sulfurantul introdus la topire (FeS_2, S, $CaSO_4 + C$);
— cantitatea de sulfurant;
— compoziţia zgurei (raport SiO_2: CaO);
— tensiunea de lucru;
— timpul de supraîncălzire;
— adaosul de cocs;
— adaosurile de fondanţi, fluidifianţi etc.

Ca sulfuranţi s-au folosit: sulf, pirită şi sulfat de calciu în prezenţă de cărbune, iar ca fondanţi s-au folosit: calcar, CaF_2, Na_2S etc.

Compoziţia chimică a calcarului şi a piritei folosite a fost următoarea:

Pirită: 40,72% Fe; 45,13% S; 10,66% SiO_2: 1,97% Al_2O_3; 0,9% CaO.

Calcar: 64,5% CaO; 0,53% SiO_2; 0,18% Fe; 1,02% MgO; 31,68% CO_2.

Încercările de prelucrare a minereului prin topire sulfurantă în cuptor electric au dus la următoarele concluzii:

a. Topirea sulfurantă în cuptor electric folosind ca sulfurant sulful elementar (73—130% faţă de teoretic necesar sulfurării manganului şi fierului din minereu) sau sulfatul de calciu în prezenţă de reducător (sulf 82—106% faţă de teoretic) nu a dat rezultate satisfăcătoare, deoarece s-au obţinut randamente de trecere a manganului în mată de aproximativ 20% (conţinutul acestuia în mată fiind de maximum 35%).

Obţinerea unor randamenre scăzute la sulfurarea manganului în condiţiile arătate se datoreşte fie tensiunii de volatilizare prea ridicate a sulfului elementar, care duce la volatilizare înainte ca sulfurarea manganului să aibă loc, fie tensiunii de disociere mai ridicate a sulfurii de mangan (la 1 400°C log $P_{S_2} = -6$) faţă de sulfura de calciu (la 1 400°C log $P_{S_2} = -24$), astfel ca la temperatura la care ar avea loc sulfurarea manganului (prin disocierea sulfurii de calciu în prezenţa silicaţilor din şarjă) sulfura de mangan să fie deja disociată.

b. La topirea sulfurantă folosindu-se pirită şi ca fondant calcarul, s-a obţinut o mată manganoasă cu un conţinut de 22% Mn, 50% Fe şi 26% S, la un randament maxim de trecere a Mn şi Fe în mată de 75% pentru Mn şi 85% pentru Fe. Aceste rezultate s-au obţinut lucrînd cu o şarjă cu următoarea compoziţie:

— minereu de mangan	29,6%
— pirită	32,7%
— calcar	37,7%
— raport molar SiO_2:CaO în zgură	1:2
— sulf labil în şarjă	113% faţă de teoretic necesar sulfurării Mn şi Fe

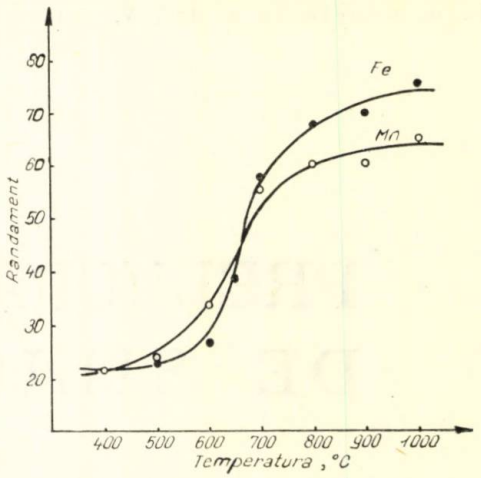


Fig. 1. Variaţia randamentului de clorurare a manganului şi fierului la clorurarea minereului cu clor gazos în prezenţă de reducător (3% cocs).

c. La topirea sulfurantă a aceluiaşi minereu folosindu-se pirită şi sulfat de calciu în prezenţă de cocs, s-a obţinut o mată manganoasă cu un conţinut de 28% Mn, 41% Fe şi 29% S, la un randament maxim de trecere a manganului şi fierului în mată de 75% pentru Mn şi 80% pentru Fe. Aceste rezultate s-au obţinut lucrînd cu o şarjă cu următoarea compoziţie:

— minereu de mangan	30,20%
— pirită	24,4 % (78% din sulful teoretic necesar sulfurării Mn şi Fe);
— sulfat de calciu	36,8%
— cocs	8,60%
— raport molar SiO_2:CaO în zgură	1:1
— sulf labil adus de FeS_2 şi $CaSO_4$	198% (faţă de teoretic necesar sulfurării Mn şi Fe)

Încercările efectuate cu pirită şi sulfat de calciu la un raport molar SiO_2: CaO = 1: 2 au dus la obţinerea de zgure cu un conţinut mai redus de mangan (5,13% faţă de 5,5—5,6%) obţinut la raport molar SiO_2: CaO = 1: 1, dar, din cauza conţinutului coborît de mangan în şarjă, randamentul de trecere în mată a fost de numai 70%.

d. Procedeul permite separarea Mn şi Fe într-un produs intermediar uşor de prelucrat, în vederea valorificării elementelor conţinute (mată manganoasă) cu un consum ridicat de fondanţi.

Datorită adaosului mare de pirită în şarjă, necesar sulfurării manganului şi colectării lui în mată, şi pierderilor de mangan în zgură şi prafuri volatile (circa 25%), conţinutul de mangan în mată este egal sau mai coborît decît conţinutul său în minereu.

În cazul în care a fost folosită la topire pirită în amestec cu sulfat de calciu, se apreciază că sulfurarea manganului are loc în cea mai mare parte pe seama sulfului labil adus de pirită (78%) şi numai 22% din manganul sulfurat de sulful adus de sulfatul de calciu. Deci comportarea $CaSO_4$ în acest caz este similară cu comportarea sa în încercările fără pirită.

Acest lucru a fost verificat într-o serie de încercări de către autori care nu au fost menționați. Astfel, micșorînd raportul dintre sulful adus de pirită și cel adus de $CaSO_4$ la topire se constată că randamentele totale de sulfurare a Mn au scăzut progresiv de la 75 la 20%.

2. Clorurarea cu clor gazos și alți cloruranți

Alegerea procesului de valorificare a minereului de mangan prin clorurare a fost determinată de:

— Afinitatea manganului pentru clor și posibilitatea clorurării oxizilor și silicaților de mangan cu clor gazos la temperaturi cuprinse între 400 și 1 000°C (indicații date de literatură și verificate de autori prin calculele energiei libere a reacțiilor de clorurare a oxizilor și silicaților de Mn):

$$Mn_2O_3 + 2Cl_2 = 2MnCl_2 + 3/2\ O_2 \quad (6)$$

$\Delta G = -74$ kcal (673°K)

$\Delta G = -138$ kcal (923°K)

$$Mn_3O_4 + 3Cl_2 = 3MnCl_2 + 2\ O_2 \quad (7)$$

$\Delta G = -175$ kcal (673°K)

$\Delta G = -234$ kcal (923°K)

$$MnO + Cl_2 = MnCl_2 + 1/2\ O_2 \quad (8)$$

$\Delta G = -5{,}2$ kcal (673°K)

$\Delta G = -11{,}2$ kcal (1 273°K)

$$MnOSiO_2 + Cl_2 = MnCl_2 + SiO_2 + 1/2\ O_2 \quad (9)$$

$\Delta G = -3{,}1$ kcal (673°K)

$\Delta G = -7{,}5$ kcal (1 273°K)

$$MnOSiO_2 + Cl_2 + C = MnCl_2 + SiO_2 + CO \quad (10)$$

$\Delta G = -47$ kcal (673°K)

$\Delta G = -57$ kcal (1 273°K)

— Posibilitatea separării Mn de Fe prin volatilizarea $FeCl_3$ formate (temperatura de fierbere 315°C) și obținerea $MnCl_2$ în reziduu (temperatura de fierbere 1 190°C), de unde se poate extrage ușor prin simplă spălare, datorită solubilității mari a acesteia în apă (73,9 g/100 cm^3 la 20°C).

— Folosirea pe scară largă a clorului sau a clorurilor alcaline și alcalino-pămîntoase pe linia dezvoltării proceselor metalurgice în industria titanului, zirconiului și a altor metale.

— Propunerea de valorificare a Mn din minereuri, prafuri și zgure metalurgice prin clorurare cu clor gazos la temperaturi cuprinse între 400 și 600°C [11, 12].

Experimentările s-au efectuat într-o instalație de laborator prevăzută cu condensator și vase spălătoare pentru captarea clorurilor formate.

Minereul măcinat 85% sub 0,1 mm negranulat sau granulat în granule de 3—5 mm (în prealabil uscat) s-a supus clorurării în prezență de reducători (3—5% cocs de petrol). Încercările efectuate fără reducători au arătat că fierul nu se clorurează în aceste condiții, rămînînd integral în reziduu datorită acțiunii chimice a oxigenului prezent în interiorul cloruratorului.

Reziduul după clorurare s-a spălat cu apă, pentru extragerea $MnCl_2$. În timpul experimentărilor au fost variați următorii parametri:

— temperatura de clorurare 400—1 000°C;
— clorurantul (clor gazos, clorură de calciu);
— adaosuri de clorurare cu clor gazos ($CaCl_2$ și cocs);
— durata de clorurare la temperatura maximă (30—90 min);
— raportul lichid : solid;
— durata de spălare la extracție cu $MnCl_2$ din reziduu după clorurare;
— debitul de clor 20—40 l/h (exces 100—200%).

Rezultatele încercărilor de prelucrare a minereurilor de silicați de mangan prin clorurare sînt următoarele:

a. Clorurarea în prezență de reducător (3% cocs de petrol) la o temperatură cuprinsă între 400 și 650°C a dat randamente scăzute. Astfel, randamentul maxim de clorurare a fost de 39% pentru Mn și 39% pentru Fe, la temperatura de 600—650°C, temperatură la care se clorurează numai manganul și fierul care se află în minereu sub formă de oxid și carbonat. Clorura de mangan formată se regăsește integral în reziduu, de unde se poate extrage prin spălare cu apă la 80°C împreună cu clorurile metalelor alcaline.

b. La ridicarea temperaturii (în cazul clorurării cu clor gazos) de la 650 la 1 000°C, randamentul de clorurare a manganului crește de la 39 la 65%, iar randamentul de clorurare a fierului de la 39 la 75% (fig. 1).

Ca urmare a efectuării procesului la temperaturi ridicate de 800—1 000°C, 20—40% din clorura de mangan formată în decursul procesului se volatilizează și se regăsește împreună cu clorurile de fier și alte cloruri ($AlCl_3$, $SiCl_4$ etc.) în condensat. Restul de clorură de mangan (60—80%) se regăsește în reziduu și se extrage prin spălare cu apă. În acest interval de temperaturi (800—1 000°C) se clorurează oxizii, carbonații și silicații de mangan, dar nu se clorurează spessartinul (alumosilicatul de mangan).

c. La clorurarea minereului de mangan la care s-a folosit ca agent de clorurare clorura de calciu în prezență de reducător (exces de clor 10—15% față de stoichiometric necesar), s-au obținut randamente scăzute de clorurare a manganului și fierului chiar în cazul în care procesul a avut loc la temperaturi ridicate (800—1 000°C).

La temperatura maximă de 1 000°C s-a realizat un randament maxim de clorurare de 44% pentru mangan și 42,4% pentru fier.

Creșterea adaosului de clorură de calciu pentru mărirea excesului de clor nu a permis conducerea procesului la temperaturi de peste 800°C, deoarece materialul se topea.

d. În cazul clorurării cu clor gazos a minereului de mangan în amestec cu clorură de calciu (62% minereu și 38% $CaCl_2$), folosindu-se un reducător (5% cocs) și un raport molar SiO_2 : CaO în amestec de 1 : 1 la ridicarea temperaturii de clorurare de la 600 la 800°C, randamentul de clorurare a manganului a crescut de la 38 la 66,8%, iar randamentul de cloru-

rare a fierului de la 40 la 76% (fig. 2). Randamentele de clorurare a manganului și fierului în acest interval de temperaturi sînt foarte apropiate de cele obținute în cazul clorurării minereului cu clor numai în prezență de reducător (3% cocs) (fig. 1), ceea ce arată că prezența clorurii de calciu nu influențează pozitiv procesul de clorurare în acest interval de temperaturi.

În condiții similare, ridicarea temperaturii de clorurare de la 800 la 1 000°C a dus la creșterea randamentului de clorurare a manganului de la 66,8 la 87% și a fierului de la 76 la 91% (fig. 2).

Obținerea acestor randamente ridicate se datorește formării $CaOSiO_2$ (prin reacția dintre SiO_2 eliberat de clorurarea silicaților de mangan cu clor, care are loc la 800°C, și clorura de calciu) cu eliberare de clor activ.

Formarea silicatului de calciu sau a aluminatului de calciu deplasează reacția de clorurare a silicaților spre dreapta, iar clorul activ eliberat clorurează și manganul legat în alumosilicați.

La analizele efectuate numai 18% din calciul aflat în amestecul supus clorurării s-a identificat sub formă de $CaCl_2$, restul s-a regăsit în reziduu legat sub formă de silicați și aluminați.

Clorurarea cu clor gazos la 1 000°C a minereului de mangan în amestec cu clorură de calciu (62% minereu + 38% $CaCl_2$) folosind reducător (5% cocs) și un raport molar SiO_2: CaO în amestec de 1 : 1 dă posibilitatea clorurării în proporție de 87% a manganului și 91% a fierului conținut în minereu.

Ca urmare a conducerii procesului la temperaturi ridicate (1 000°C), din clorura de mangan formată în timpul procesului 46—66% se volatilizează și se regăsește în condensat, iar restul de 33—53% se regăsește în reziduul de la clorurare.

Datorită volatilizării a 46—66% din clorura de mangan și prezenței în reziduu a 20% din clorura de calciu introdusă la clorurare, soluțiile de la spălarea reziduului cu apă au avut următoarea compoziție: mangan 15 g/l, calciu 8 g/l, fier max. 0,1 g/l.

3. Desilicierea prin tratare cu alcalii

Prin acest procedeu s-a urmărit solubilizarea silicei și concentrarea manganului și fierului în reziduu.

S-au efectuat încercări de leșiere directă a minereului cu soluții de NaOH la presiunea atmosferică și la temperatura de fierbere (vase deschise) și în autoclavă la 5—7 atm și 190—210°C.

S-au efectuat încercări de solubilizare cu apă și cu soluție de NaOH în autoclavă și în vase deschise ale sinterului rezultat la calcinarea minereului cu NaOH.

În decursul încercărilor au fost variați următorii parametri:

— concentrația soluției de NaOH;
— raportul L/S;
— adaosul de NaOH la calcinare;
— dizolvantul (apă sau soluții NaOH);
— presiunea și temperatura la leșiere.

Din încercările efectuate au rezultat următoarele:

a) Desilicierea directă a minereului chiar cu soluții concentrate de NaOH (40%) în vase deschise la fierbere, folosindu-se un raport L : S = 10 : 1, nu a dat rezultate, obținîndu-se randamente maxime de îndepărtare a SiO_2 de 28%.

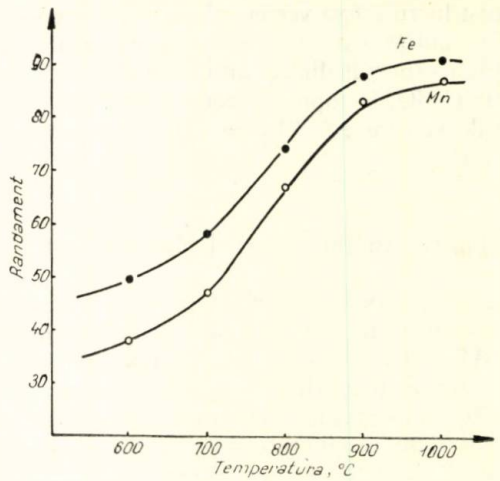


Fig. 2. Variația randamentului de clorurare a manganului și fierului în funcție de temperatură la clorurarea cu clor gazos a minereului în amestec cu clorura de calciu (38% $CaCl_2$).

b) Desilicierea directă a minereului de mangan cu soluții concentrate de NaOH (40%) în autoclavă la temperatura de 180—210°C (5—7 atm) a dus la un randament de solubilizare a SiO_2 de aproximativ 47%.

c) Calcinarea minereului la temperatura de 800°C cu NaOH (28%) urmată de desilicierea cu soluții de NaOH 40% în raport L : S = 10 : 1 la temperatura de fierbere în vase deschise a dus la randamente de solubilizare a SiO_2 de 38%.

d) Calcinarea minereului la temperatura de 800°C cu NaOH (50%) urmată de leșierea sinterului cu soluții de NaOH 25% în autoclavă la temperatura de 180—216°C (6—8 atm), timp de 150 min, la un raport de L : S = 5 : 1 a permis îndepărtarea a peste 80% din silicea conținută în minereu, în acest fel conținutul de mangan în reziduu crescînd de la 26,7 la 33,9% și conținutul de fier de la 11 la 12,7%.

II. Concluzii

Experimentările efectuate pentru valorificarea manganului și fierului dintr-un minereu sărac de mangan (minereu silicios de mangan) prin topire sulfurantă în cuptorul electric, clorurarea la temperaturi cuprinse între 600 și 1 000°C și desiliciere cu soluții alcaline au dus la următoarele concluzii:

1. Topirea sulfurantă a minereului de mangan în cuptor electric folosindu-se ca sulfurant pirita sau pirită în amestec cu sulfat de calciu și cocs, la un raport molar SiO_2: CaO în zgură cuprins între 1 : 1 și 1 : 2, permite trecerea manganului și fierului din șarjă într-o mată manganoasă, cu un conținut de 22—28% Mn, 41—50% Fe și 26—29% S, cu un randament de 75% pentru Mn și 85% pentru Fe.

Metoda este simplă, practică și prezintă avantajul că separă manganul și fierul de steril, trecînd aceste metale într-un produs intermediar (mată manganoasă), ușor de prelucrat, în vederea valorificării elementelor conținute.

Aplicată pe scară industrială, metoda prezintă posibilitatea de creștere a randamentelor de valorificare a manganului și fierului, ca urmare a îmbunătățirii condițiilor de separare a celor două produse rezultate (mată și zgură) și a captării prafurilor antrenate de gaze.

Metoda prezintă însă dezavantajul că folosește la topire o cantitate apreciabilă de sulfuranți (pirită, sulfat de calciu + cocs) și fondanți (calcar).

2. Clorurarea cu clor gazos a minereului de mangan la 1 000°C în amestec cu clorură de calciu (38%) și cocs (5%) dă posibilitatea clorurării manganului și fierului conținut în șarjă în proporție de 87% pentru mangan și 91% pentru fier.

Din totalul de mangan clorurat în aceste condiții 46—66% se volatilizează și poate fi captat în sistemul de condensare al instalației selectiv sau în amestec cu alte cloruri, iar restul de 34—54% rămîne în reziduu, de unde poate fi ușor valorificat prin simplă spălare cu apă.

Această metodă este avantajoasă față de altele, deoarece folosește o cantitate mică de adaosuri în șarjă, realizează randamente mari la separarea manganului și fierului de steril, trecînd aceste metale într-un produs intermediar, ușor de prelucrat, în vederea valorificării metalelor conținute, și dă posibilitatea obținerii manganului și fierului sub formă metalică sau de feromangan de calitate.

Metoda prezintă, însă, unele deficiențe în ceea ce privește realizarea industrială a instalației.

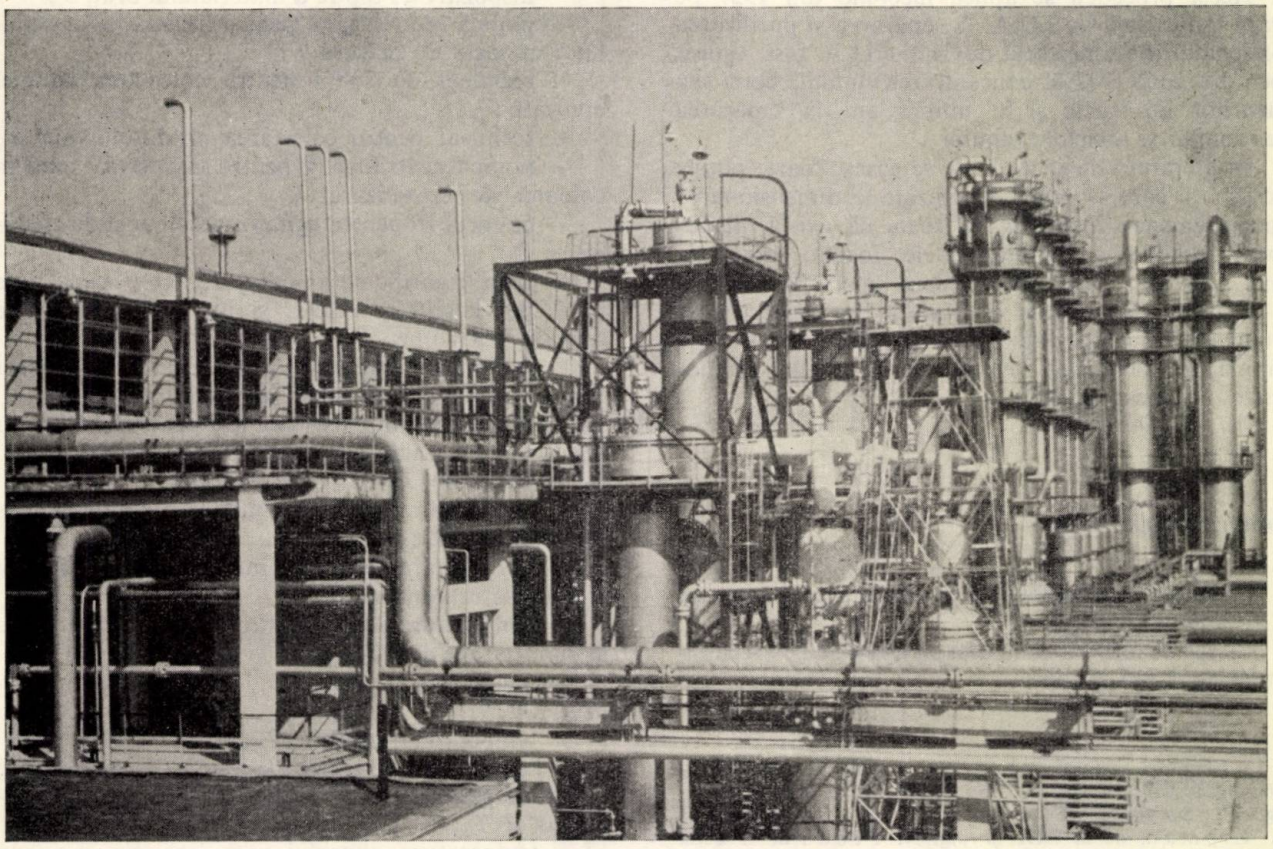
3. Desilicierea minereului cu soluții de NaOH (25%) după o prealabilă calcinare cu NaOH la 800°C în autoclavă la 180—215°C (6—8 atm), deși are loc cu randamente însemnate de îndepărtare a SiO_2 din minereu, are totuși o serie de dezavantaje care o fac inaplicabilă, și anume:

— consum ridicat de NaOH (0,82 t/t minereu), care necesită cheltuieli mari pentru recuperarea sa din soluții;

— separare dificilă a reziduului coloidal de soluția de silicat de sodiu.

Bibliografie

1. Suly, A. H. Mangan. London, Butler Worth, 1955.
2. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, 16, Masson et Co, Paris, 1960.
3. Baniel, A. și Bumberg, R. În: Chem. Ind. nr. 8, 1957, p. 270.
4. Welsh, D. și Peterson, W. În: J. of Metals, 9, nr. 6, 1957, p. 762.
5. Dunay, S. În: Kohazi Lapok, nr. 11—12, 1965.
6. Torgeson, D. R. U S Bureau of Mines, Rept. Invest. 1946, p. 47.
7. Campbell, R. În: Canad. Min. Metal. Bulletin, nr. 4, 1956 p. 274—276.
8. * * * În: Brevet francez, nr. 1320086, 1962.
9. Brochester, N. În: Brevet S.U.A., nr. 2959477, 1960.
10. Trayko Stero. În: Brevet R.S.C., nr. 103704, 1960.
11. Shafer, J. ș.a. În: Brevet S.U.A., nr. 3028233, 1957.
12. Nazadze Gabrinsvili. În: Brevet U.R.S.S., nr. 159286, 1963.
13. Guy Mac Kay și Raymond, W. În: Brevet francez, nr. 1185927, 1957.
14. R. F. Neuman, În: Trans. AIME, 212, 1958, p. 445.
15. * * * In: Hutnike Listy, 13, nr. 1, 1963, p. 36—54.



Aspect de la Combinatul chimic — Craiova

PURIFICAREA PRIN CRISTALIZARE CONTINUĂ A CARBONATULUI DE ETILENĂ DIN SOLUŢIE GLICOLICĂ*

Unul dintre procedeele de sinteză a carbonatului de etilenă porneşte de la etilenglicol şi fosgen, rezultînd o soluţie de carbonat de etilenă în etilenglicol, care mai conţine acid clorhidric şi alte produse secundare de reacţie, separarea acestora făcîndu-se în general prin rectificare în vid.

Deoarece temperaturile de fierbere ale etilenglicolului şi carbonatului de etilenă sînt ridicate, iar stabilitatea termică a ultimului este redusă, s-a experimentat un procedeu de purificare prin cristalizare continuă în coloană.

Acest procedeu se aplică începînd din 1957 pe scară industrială în S.U.A. la separarea şi purificarea *p*-xilenului din amestecul de izomeri. A fost aplicat încă din anul 1947 la concentrarea vinului, berei şi a sucurilor de fructe şi în ultimii ani la separarea benzenului şi a ciclohexanului.

În literatura de specialitate se găsesc foarte puţine informaţii care să poată fi utilizate la dimensionarea unei asemenea instalaţii, cu toate că există numeroase scheme şi schiţe, unele foarte complexe, mai ales din punct de vedere mecanic. Pentru a înlătura dificultăţile de natură mecanică, constructive şi în operare s-a construit o instalaţie simplă, în care s-au evitat, pe cît posibil, dispozitive cu piese mobile.

Descrierea instalaţiei

Instalaţia experimentală este reprezentată în figura 1 şi se compune din:

— vas de măsură cu manta cu apă caldă cu o capacitate de 1 300 l *1 ;*

— coloană de purificare în care circulaţia solei printr-un joc de ventile se poate face în serie sau în paralel în manta şi în corpul de răcire *2 ;*

— generator de apă caldă, care poate debita pînă la 1 400 l/h, temperatura maximă fiind de 90°C, iar stabilitatea temperaturii de ±2°C. Temperatura este reglată automat cu ajutorul unui termometru cu contact TR, care comandă ventilul de admisie a aburului într-un injector *3 ;*

— pompă de recirculare *4* a apei calde produse de generatorul *3 ;*

— dispozitiv de topire a materialului brut, 5 *;*

— pompă centrifugă *6*, pentru încărcarea materialului în vasul de măsură *1 ;*

— recipient de 200 l pentru colectarea soluţiei epuizate *7 ;*

— recipient pentru colectarea produsului pur *8 ;*

— pompă centrifugă *9* pentru circularea solei în coloana de cristalizare;

— motorul *10* pentru agitatorul coloanei de cristalizare *2 ;*

— grup frigorific cu amoniac *11*, cu o capacitate de 15 000 kcal/h la −15°C şi un debit maxim de solă de 1 300 l/h;

— debitmetru înregistrator D_1 pentru măsurarea debitului solei care intră în suprasaturator;

— debitmetru înregistrator D_2 pentru măsurarea debitului apei calde care circulă prin topitor.

Termometre T_1—T_9 care indică:

— temperatura solei care intră în mantaua suprasaturatorului T_1;

— temperatura solei care intră în corpul cilindric al suprasaturatorului, T_2;

— temperatura solei la ieşirea din corpul cilindric al suprasaturatorului, T_3;

— temperatura suspensiei în coloana de cristalizare, T_4;

— temperatura topiturii, T_5;

— temperatura apei calde la ieşirea din topitor, T_6;

— temperatura apei calde provenite de la generatorul *3* T_7;

— temperatura aburului care iese din mantaua vasului de măsură *1* T_8;

* Lucrarea a fost efectuată de un colectiv mixt format din: ing. I. Ciolan şi A. Cornilescu de la ICECHIM; ing. P. Szabo, G. Creţu, L. Zaharescu şi D. Lipman, de la UDI şi ing. N. Preda de la secţia proiectare — ICECHIM — care a realizat proiectul şi a dat asistenţă tehnică la montarea instalaţiei.

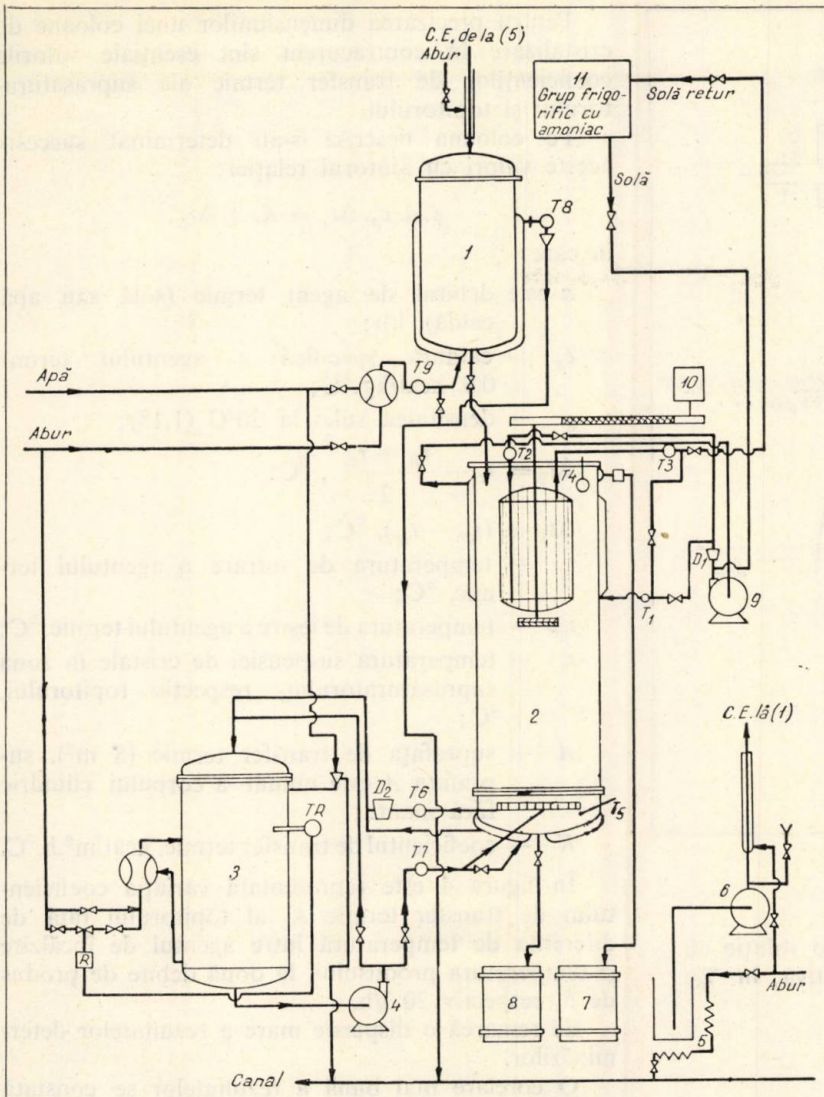
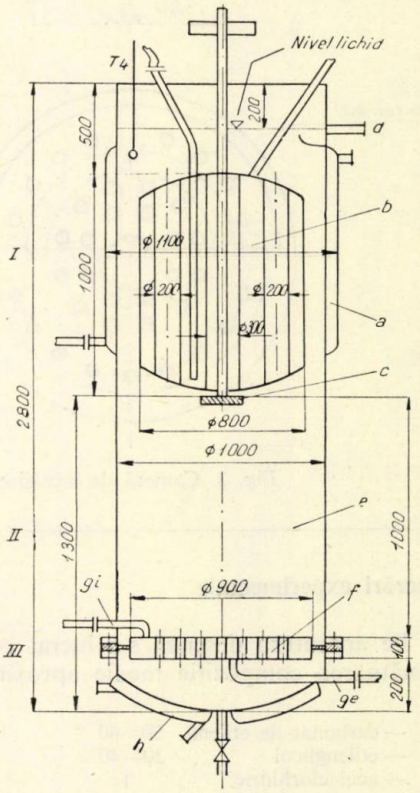


Fig. 1. Instalație de purificare a carbonatului de etilenă.

Fig. 2. Coloană de cristalizare.



— temperatura aburului care intră în mantaua vasului *1*, T_9;

— *TR* — termometru de contact pentru reglarea temperaturii apei din generator.

Coloana de purificare (fig. 2) construită din V2A cuprinde următoarele:

I. Suprasaturator.
II. Zonă de purificare.
III. Topitor.

I. În suprasaturator au loc răcirea soluției glicolice de carbonat de etilenă și formarea cristalelor, care se deplasează în jos spre zona de purificare. Suprasaturatorul ocupă treimea superioară a coloanei. Pentru răcirea cu solă este prevăzută o manta exterioară *a*, iar în interior este montat un element de răcire cilindric *b*, cu fund și capac bombat, străbătut de un număr de șase țevi laterale și una centrală. Prin țeava centrală este trecut axul unui agitator cu rotor de turbină din polipropilenă *c*, care se află la 1,3 m sub nivelul lichidului. Turația poate varia între 300 și 900 rot/min.

Evacuarea materialului epuizat se face printr-o pîlnie deversoare *d*, așezată la nivelul lichidului din coloana de cristalizare.

II. Zona de purificare *e* a coloanei cuprinde o înălțime de 1 m și este liberă de orice dispozitive interioare. Temperatura în această zonă s-a măsurat cu ajutorul unor termistoare în formă de plăci, fixate la niveluri diferite, pe partea exterioară a peretelui coloanei.

III. Topitorul *f* este un cilindru scurt, străbătut de o serie de tuburi verticale, care permit trecerea materialului topit. Intrarea apei calde se face prin conducta g_i, iar conducta de evacuare este așezată în centrul plăcii g_e. Pe fundul coloanei este așezată o manta *h*, prin care circulă apă caldă.

În figura 3 este prezentată detaliat zona topitorului. Se observă că apa intră prin inelul de distribuție cu diametrul egal cu jumătate din diametrul topitorului. Apa circulă radial către centru și către periferie și este colectată la centru prin patru conducte în cruce și o conductă axială.

Datorită acestui sistem de distribuție a agentului termic, se realizează uniformitatea temperaturii pe întreaga secțiune.

Ajungînd în zona topitorului, cristalele se topesc, o parte eliminîndu-se din coloană sub formă de produs purificat, iar restul formează refluxul ascendent, care purifică patul de cristale.

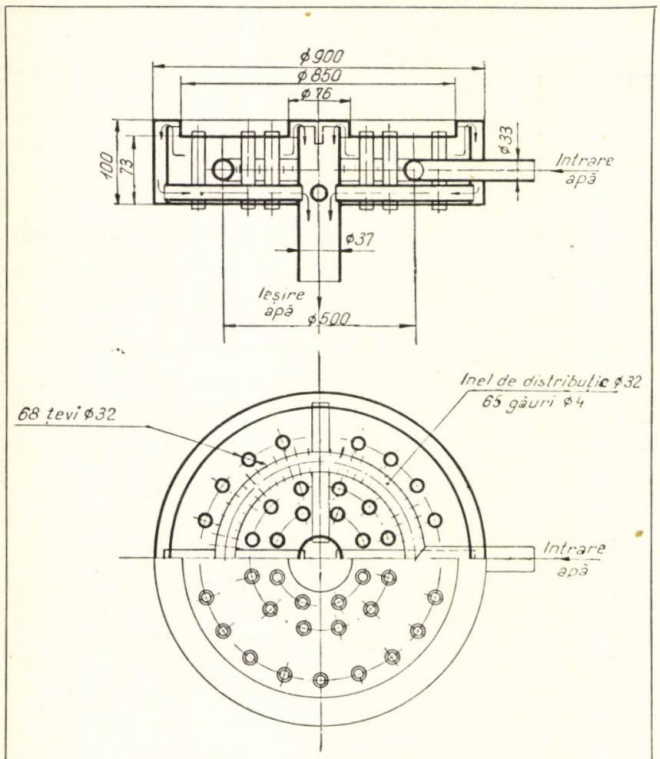


Fig. 3. Cameră de încălzire.

Lucrări experimentale

Pe aparatura descrisă s-a lucrat cu o soluţie cu următoarea compoziţie medie aproximativă, în %:

— carbonat de etilenă	50—60
— etilenglicol	30—40
— acid clorhidric	1
— etilenclorhidrină	4—5
— apă	5

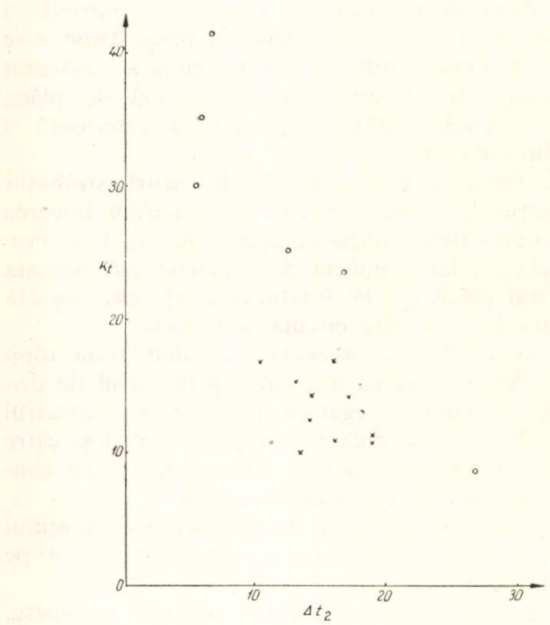


Fig. 4. Variaţia lui K_t cu diferenţa de temperatură între agentul de încălzire şi produs:
× — 20 l/h produs; O — 5 l/h produs.

Pentru precizarea dimensiunilor unei coloane de cristalizare în contracurent sînt esenţiale valorile coeficienţilor de transfer termic ale suprasaturatorului şi topitorului.

Pe coloana descrisă s-au determinat succesiv aceste valori cu ajutorul relaţiei:

$$\rho . a . c_p . \Delta t_1 = K . A . \Delta t_2 ,$$

în care:

a este debitul de agent termic (solă sau apă caldă), l/h;

c_p — căldura specifică a agentului termic 0,9 kcal/kg.°C;

ρ — densitatea solei la 20°C (1,18);

$\Delta t_2 = t_c - \frac{t_{qi} + t_{qe}}{2}$, °C:

$\Delta t_1 = (t_{qi} - t_{qe})$, °C;

t_{qi} — temperatura de intrare a agentului termic, °C;

t_{qe} — temperatura de ieşire a agentului termic, °C;

t_c — temperatura suspensiei de cristale în zona suprasaturatorului, respectiv topitorului, °C;

A — suprafaţa de transfer termic (8 m²), suprafaţa A este numai a corpului cilindric fără manta;

K — coeficientul de transfer termic, kcal/m².h.°C.

În figura 4 este reprezentată variaţia coeficientului de transfer termic K_t al topitorului faţă de diferenţa de temperatură între agentul de încălzire şi temperatura produsului, la două debite de produs de 5, respectiv 20 l/h.

Se remarcă o dispersie mare a rezultatelor determinărilor.

O corelare mai bună a rezultatelor se constată în figura 5, unde K_t este reprezentat în funcţie de debitul de produs. Punctele reprezintă valori medii

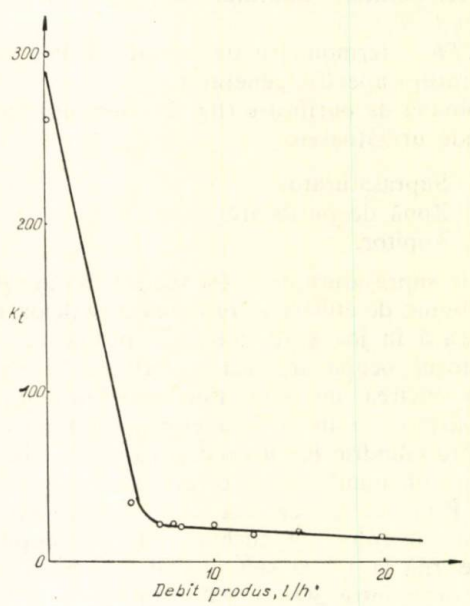


Fig. 5. Variaţia lui K_t în funcţie de debitul produsului.

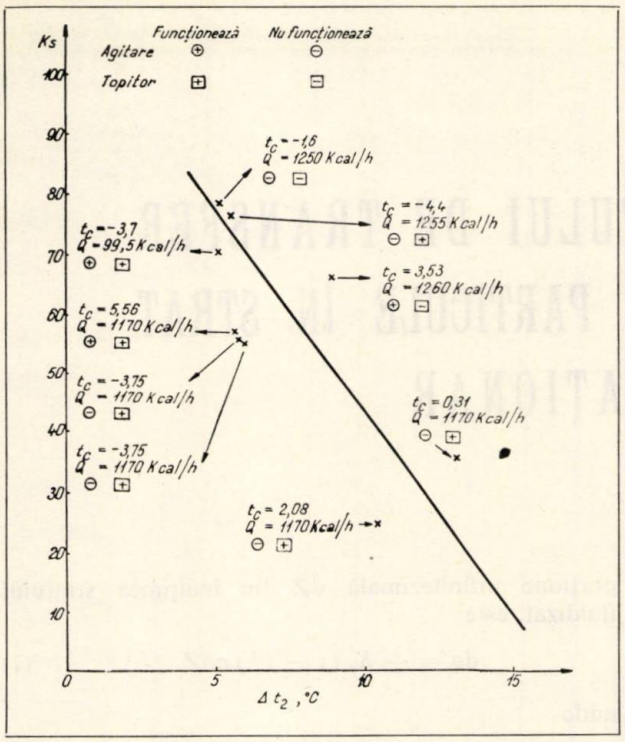


Fig. 6. Variaţia coeficientului de transfer termic al suprasaturatorului cu Δt_2.

ale determinărilor efectuate la debitele indicate în abscisă şi la diverse diferenţe de temperaturi. Rezultă clar influenţa debitului de produs asupra coeficientului K_t. Probabil în apropierea debitului de produs de 6 l/h are loc o schimbare a mecanismului de topire a cristalelor.

Tabela 1

Carbonat de etilenă, %	Etilenglicol, %	Etilenclorhidrină, %	Apă, %
98,3	1,41	0,28	0,19
96,4	1,13	0,22	0,39
98,3	0,65	0,14	0,35

Rezultatele obţinute pentru suprasaturator sînt redate în figura 6 care reprezintă variaţia coeficientului de transfer termic K_s al suprasaturatorului cu diferenţa de temperatură Δt_2. Aceasta este mărimea care influenţează în cea mai mare măsură coeficientul K_s, după cum reiese din datele anexate fiecărui punct de pe diagramă.

O dată cu creşterea diferenţei Δt_2 gradul de blocare a suprafeţei de transfer cu cristale aderente creşte, şi K_s scade. Prezenţa cristalelor aderente a fost observată în decursul experimentărilor. În acest caz, polizarea suprafeţei de răcire a suprasaturatorului ar putea fie să mărească coeficientul K_s, fie să-i reducă dependenţa faţă de Δt_2.

Experienţele anterioare făcute cu o suprafaţă de transfer termic netedă şi fără suduri arată că se poate evita aderenţa cristalelor chiar la valori ale lui Δt_2 superioare celor indicate în figura 6, ajungîndu-se la valori $K_s \geqslant 100$ kcal/m^2·h·°C. Blocarea suprasaturatorului nu a permis debite frigorifice mai mari de 1 300 kcal/h, la care s-au obţinut debite de produs de 0,250 kg/cm^2.h şi purităţi de 97—99%. Ambele valori se realizează numai în condiţii de stabilitate a regimului de lucru a coloanei şi ale menţinerii unui strat de cristale de minimum 0,6 m. Datorită capacităţii insuficiente a suprasaturatorului, scăderea înălţimii patului de cristale sau chiar dispariţia lui a fost un fenomen frecvent în cursul experimentărilor.

Cîteva probe de produs purificat pentru care s-a făcut analiza completă sînt redate în tabela 1.

Concluzii

1. La debit termic constant coeficientul de transfer termic K_t este corelat în special cu debitul de produs, respectiv de reflux. Coeficientul K_t creşte cu debitul de reflux de la circa 20 la peste 200 kcal/m^2·h·°C.

2. Construcţia suprasaturatorului şi mai ales prelucrarea suprafeţei acestuia determină direct coeficientul K_s şi indirect capacitatea coloanei de purificare prin cristalizare continuă.

3. Experimentările au arătat că procedeul de cristalizare continuă poate realiza purificarea carbonatului de etilenă cu productivităţi mai mari de 600 kg/m^2/zi.

L. Badea

DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE TRANSFER DE SUBSTANŢĂ ÎNTRE FLUID ŞI PARTICULE ÎN STRAT FLUIDIZAT, ÎN REGIM NESTAŢIONAR

Calculul tehnologic al transferului de substanţă fluid—solid în fluidizatoare implică stabilirea unor relaţii pentru determinarea coeficientului de transfer de substanţă de la fluid la particule, sau invers, pe baza proprietăţilor fluidului şi particulelor participante.

Pentru stabilirea relaţiilor de calcul al coeficientului de transfer de substanţă este necesar să fie cunoscut regimul variaţiei concentraţiilor componentului în fluid* (în raport cu înălţimea stratului şi în timp) şi de asemenea sensul în care se face transferul de substanţă (de la fluid la solid, de exemplu, în cazul adsorbţiei, sau invers, de exemplu în cazul desorbţiei sau sublimării).

Tratarea matematică a problemelor de transfer de substanţă în regimuri de variaţie simultană în timp şi în spaţiu a concentraţiilor componentului în fluid este în general — ca şi în cazul tranferului de temperatură — dificilă.

Pentru simplificare, s-a presupus că procesul de transfer de substanţă fluid — solid în strat fluidizat este staţionar (concentraţia componentului în fluid variază numai în raport cu înălţimea stratului fluidizat şi rămîne constantă în timp).

Ecuaţia generală prin care este exprimat transferul de substanţă fluid—solid în unitatea de timp, într-o porţiune infinitezimală dZ din înălţimea stratului fluidizat, este:

$$dq = \pm K_c (y - y^+) a dZ \qquad (1)$$

unde:

q este debitul de component transferat, mol/s;

K_c — coeficientul de transfer de substanţă, mol/s; unitatea de diferenţă de fracţie molară, cm.^{2};

y — fracţia molară a componentului în fluid într-un punct oarecare din strat;

y^+ — fracţia molară a componentului în fluid în echilibru termodinamic cu cantitatea de component reţinută de către particule;

a — suprafaţa particulelor raportată la unitatea de înălţime a stratului fluidizat, cm^2/cm;

Z — înălţimea stratului fluidizat, cm.

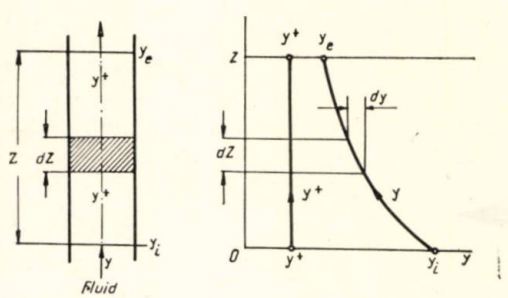


Fig. 1. Repartizarea concentraţiei componentului în fluid y şi a concentraţiei de echilibru y^+ într-un strat fluidizat. Transferul de substanţă de la fluid la solid.

* Substanţa sub formă de gaze sau de vapori, în amestec omogen cu fluidul, care este transferată de la fluid la solid sau care este reţinută de către solid şi este transferată de la acesta la fluid.

Membrul al doilea al ecuaţiei (1) are semnul pozitiv pentru transferul de substanţă de la fluid la solid şi semnul negativ pentru transferul de substanţă de la solid la fluid.

Rezolvarea ecuaţiei (1) impune cunoaşterea modului cum variază concentraţia componentului în fluid y şi concentraţia de echilibru y^+ în funcţie de înălţimea stratului fluidizat. În acest scop trebuie să se ţină seamă de structura stratului fluidizat (omogen sau neomogen), precum şi de aspectul amestecării fluidului şi particulelor în strat.

Studiul experimental al amestecării fluidului şi particulelor în stratul fluidizat a arătat că, în cazul stratului fluidizat de dimensiuni mici, amestecarea fluidului este neglijabilă (în raport cu înălţimea stratului) [2, 4], în timp ce amestecarea particulelor este completă şi rapidă [2, 3].

Rezultă că în stratul fluidizat există un gradient de concentraţie a componentului în fluid în sensul curgerii fluidului, valoarea concentraţiei variind între y_i (fracţia molară la intrarea în strat) şi y_e (fracţia molară la ieşirea din strat), iar concentraţia de echilibru y^+ este constantă în oricare punct din stratul fluidizat.

În cazul transferului de substanţă de la fluid la solid (adsorbţie), concentraţia componentului în fluid y variază în raport cu înălţimea stratului fluidizat,

micşorîndu-se cu dy pe porţiunea dZ din înălţimea stratului, iar concentraţia de echilibru y^+ este constantă în raport cu înălţimea stratului. În oricare punct din strat $y > y^+$ (fig. 1).

Transferul de substanţă de la fluid la solid

Se poate scrie:

$$dq = -W dy; \tag{2}$$

$$dy^+ = 0, \tag{3}$$

W fiind debitul fluidului, mol/s.

Scăzînd ecuaţia (3) din ecuaţia (2) se obţine:

$$d(y - y^+) = -\frac{dq}{W}. \tag{4}$$

Înlocuind în ecuaţia (4) pe dq cu valoarea din ecuaţia (1), rezultă:

$$d(y - y^+) = -\frac{K_c}{W}(y - y^+)\, a\, dZ. \tag{5}$$

Separînd variabilele şi integrînd pentru toată înălţimea stratului fluidizat:

$$\int_{y_i - y^+}^{y_e - y^+} \frac{d(y - y^+)}{(y - y^+)} = -\frac{K_c\, a}{W} \int_0^Z dZ$$

se obţine:

$$\ln \frac{y_e - y^+}{y_i - y^+} = -\frac{K_c a Z}{W}. \tag{6}$$

Integrînd ecuaţia (4) pentru tot stratul fluidizat se obţine debitul de component transferat:

$$q = -W \int_{y_i - y^+}^{y_e - y^+} d(y - y^+)$$

sau:

$$q = W[(y_i - y^+) - (y_e - y^+)]. \tag{7}$$

Prin eliminarea lui W din ecuaţiile (6) şi (7) rezultă:

$$q = K_c a Z \frac{(y_i - y^+) - (y_e - y^+)}{\ln \dfrac{y_i - y^+}{y_e - y^+}} \tag{8}$$

sau:

$$q = K_c A \Delta y_m \tag{9}$$

în care:

$$\Delta y_m = \frac{(y_i - y^+) - (y_e - y^+)}{\ln \dfrac{y_i - y^+}{y_e - y^+}} = \frac{y_i - y_e}{\ln \dfrac{y_i - y^+}{y_e - y^+}} \tag{10}$$

este media logaritmică a diferenţelor fracţiilor molare ale componentului în fluid şi de echilibru la intrarea şi la ieşirea din stratul fluidizat şi reprezintă forţa motoare care determină transferul de substanţă, iar $A = aZ$ este suprafaţa totală a particulelor din strat.

Ecuaţia (9) se poate scrie sub forma:

$$K_c = \frac{q}{A \Delta y_m}$$

sau, înlocuind valoarea lui q din ecuaţia (7), rezultă:

$$K_c = \frac{W(y_i - y_e)}{A \Delta y_m}, \tag{11}$$

sau încă, exprimînd Δy_m prin ecuaţia (10), rezultă:

$$K_c = \frac{W}{A} \ln \frac{y_i - y^+}{y_e - y^+}. \tag{12}$$

Înlocuind în ecuaţia (12) valorile fracţiilor molare — conform legii lui Dalton — prin valorile corespunzătoare ale presiunilor parţiale se obţine:

$$K = \frac{W}{AP} \ln \frac{p_i - p^+}{p_e - p^+} \tag{13}$$

sau, dacă se exprimă $A = s_g\, m$:

$$K' = \frac{W}{mP} \ln \frac{p_i - p^+}{p_e - p^+} \tag{14}$$

unde:

P este presiunea totală a amestecului gaz—component, torr;

p_i — presiunea parţială a componentului în gaz, la intrarea în stratul fluidizat, torr;

p_e — presiunea parţială a componentului în gaz, la ieşirea din strat;

p^+ — presiunea parţială de echilibru a componentului în gaz, torr;

s — suprafaţa specifică a particulelor, cm²/g;

m — masa particulelor din strat, g;

K — coeficientul de transfer de substanţă, mol/cm². s. torr;

K' — coeficientul de transfer de substanţă, mol/g.s. torr.

Ecuaţia (14) a fost aplicată de către H s u şi M o l s t a d [5] pentru calculul valorilor coeficientului de transfer de substanţă de la vapori de tetraclorură de carbon în amestec cu azotul la particule de cărbune activ în strat fluidizat.

În considerentele precedente s-a presupus că atît concentraţia componentului în fluid y, cît şi concentraţia de echilibru y^+ nu variază în timp.

În realitate, în procesele de adsorbţie sau de desorbţie, mărimea y^+ variază în timp, iar mărimea y variază simultan în timp şi în raport cu înălţimea stratului fluidizat.

În consecinţă, s-a căutat stabilirea unei noi relaţii pentru calculul coeficientului de transfer de substanţă fluid — solid în strat fluidizat, în regim nestaţionar.

Schema de principiu a transferului de substanţă de la fluid la solid în strat fluidizat, în regim nestaţionar, este arătată în figura 2.

Concentraţia componentului în fluid y variază în raport cu înălţimea stratului fluidizat de la valoarea sa la intrarea în strat y_i, pînă la valoarea sa la ieşirea

din strat y_e. Mărimea y_i este constantă în timp, iar mărimea y_e variază în intervalul de timp $0 - \tau$ de la valoarea y_{e_0} la valoarea y_{e_τ}.

Amestecarea particulelor considerîndu-se completă — în conformitate cu cele expuse anterior — concentrația de echilibru y^+ la un moment oarecare este constantă în oricare punct al stratului fluidizat și crește în intervalul de timp $0 - \tau$ de la valoarea y_0^+ la valoarea y_τ^+.

Se poate considera că într-un interval de timp scurt $d\tau$ transferul de substanță se face în regim staționar.

Cantitatea de component transferat de la fluid la solid în intervalul de timp $d\tau$, într-un strat fluidizat cu înălțimea Z, este dată de ecuațiile:

$$dQ = K_c a Z \Delta y_m d\tau; \tag{15}$$

$$dQ = m dc; \tag{16}$$

$$dQ = W(y_i - y_e)\, d\tau, \tag{17}$$

c fiind cantitatea de component transferată, raportată la unitatea de masă a particulelor, mol/g.

Ecuațiile (16) și (17) sînt valabile cu condiția ca masa particulelor m, respectiv debitul fluidului W să fie constante. În realitate, masa particulelor crește cu cantitatea corespunzătoare de component transferată, iar debitul fluidului scade cu cantitatea respectivă de component transferată. Condiția menționată este însă îndeplinită în cele mai multe aplicații industriale datorită concentrațiilor reduse ale componentului în fluid.

Valoarea lui c se poate exprima prin ecuația:

$$c = \alpha + \beta y^+ \tag{18}$$

α și β fiind constante.

Înlocuind în ecuația (16) valoarea lui c cu cea din ecuația (18) se obține:

$$dQ = m d(\alpha + \beta y^+). \tag{19}$$

Înlocuind în ecuația (15) pe Δy_m cu forma dezvoltată conform ecuației (10) rezultă:

$$dQ = K_c a Z \frac{y_i - y_e}{\ln \dfrac{y_i - y^+}{y_e - y^+}} d\tau \tag{20}$$

și eliminînd pe $(y_i - y_e)$ din ecuațiile (17) și (20) se obține:

$$\ln \frac{y_i - y^+}{y_e - y^+} = \frac{K_c a Z}{W}. \tag{21}$$

Presupunînd că valoarea lui K_c este constantă, deoarece mărimile a, Z și W sînt de asemenea constante, valoarea expresiei $K_c aZ/W$ poate fi considerată constantă; se poate deci introduce constanta B definită de ecuația:

$$B = \frac{y_i - y^+}{y_e - y^+}. \tag{22}$$

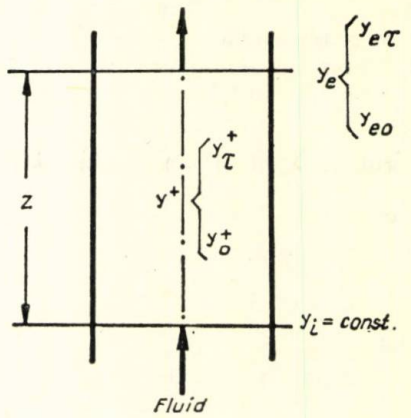


Fig. 2. Schema de principiu a transferului de substanță de la fluid la solid în strat fluidizat, în regim nestaționar.

Înlocuind pe $(y_i - y^+)/(y_e - y^+)$ din ecuația (20) cu B din ecuația (22) se obține:

$$dQ = K_c a Z \frac{(y_i - y_e)}{\ln B} d\tau. \tag{23}$$

Prin eliminarea lui y_e din ecuațiile (22) și (23) se obține:

$$dQ = \frac{K_c a Z (y_i - y^+)(B - 1)}{B \ln B} d\tau. \tag{24}$$

Înlocuind în ecuația (24) pe dQ cu valoarea sa din ecuația (19), după separarea variabilelor se obține:

$$\frac{dy^+}{y_i - y^+} = \frac{K_c a Z (B - 1)}{m\beta B \ln B} d\tau. \tag{25}$$

iar după integrare între concentrațiile y_0^+ și y_τ^+:

$$\int_{y_0^+}^{y_\tau^+} \frac{dy^+}{y_i - y^+} = \frac{K_c a Z (B - 1)}{m\beta B \ln B} \int_0^\tau d\tau,$$

rezultă:

$$\ln \frac{y_i - y_0^+}{y_i - y_\tau^+} = \frac{K_c a Z (B - 1)\tau}{m\beta B \ln B}. \tag{26}$$

Cantitatea de component transferat în intervalul de timp de la 0 la τ se deduce prin integrarea ecuației (19):

$$\int_0^Q dQ = m \int_{y_0^+}^{y_\tau^+} d(\alpha + \beta y^+)$$

$$Q = m\beta (y_\tau^+ - y_0^+). \tag{27}$$

Înlocuind în ecuația (26) valoarea constantei β cu cea din ecuația (27) se obține:

$$Q = \frac{K_c a Z (y_\tau^+ - y_0^+)(B - 1)\tau}{\ln \dfrac{y_i - y_0^+}{y_i - y_\tau^+} B \ln B} \tag{28}$$

sau:

$$Q = K_c a Z \Delta' y_m \frac{(B-1)}{B \ln B} \tau, \tag{29}$$

în care $\Delta' y_m$ este o medie definită de relaţia:

$$\Delta' y_m = \frac{y_\tau^+ - y_0^+}{\ln \frac{y_i - y_0^+}{y_i - y_\tau^+}} \tag{30}$$

Ecuaţia (28) poate fi pusă sub forma:

$$K_c = \frac{Q \ln \frac{y_i - y_0^+}{y_i - y_\tau^+} B \ln B}{A (y_\tau^+ - y_0^+)(B-1)\tau}. \tag{31}$$

Dacă fluidul este gaz, valorile concentraţiilor componentului pot fi înlocuite prin valorile corespunzătoare ale presiunilor parţiale; în acest caz ecuaţia (31) devine:

$$K = \frac{Q \ln \frac{p_i - p_0^+}{p_i - p_\tau^+} B' \ln B'}{A (p_\tau^+ - p_0^+)(B'-1)\tau} \tag{32}$$

şi, dacă se exprimă $A = s_g m$, rezultă:

$$K' = \frac{Q \ln \frac{p_i - p_0^+}{p_i - p_\tau^+} B' \ln B'}{m (p_\tau^+ - p_0^+)(B'-1)\tau} \tag{33}$$

în care:

$$\ln B' = \ln \frac{p_i - p^+}{p_e - p^+} = \frac{KAP}{W} = \frac{K'mP}{W}.$$

Ecuaţia (33) poate fi folosită pentru calculul coeficientului de transfer de substanţă de la gaz la particule, în strat fluidizat. Rezolvarea ecuaţiei se poate face prin încercări succesive, considerîndu-se provizoriu cunoscute valorile constantei B'.

Valorile presiunilor parţiale de echilibru pot fi determinate în cazul adsorbţiei pe baza izotermelor de adsorbţie adsorbat— adsorbant. Celelalte mărimi cuprinse în ecuaţia (33) pot fi determinate experimental într-o instalaţie corespunzătoare.

Faţă de ecuaţia (14), ecuaţia (33) prezintă avantajul că mărimile p_0^+ şi p_τ^+ pe care le cuprinde se referă la condiţiile iniţiale şi, respectiv, finale ale determinării experimentale, şi nu este necesară interpolarea valorilor experimentale respective. Din această cauză, valorile coeficientului de transfer de substanţă calculate cu ecuaţia (33) sînt mai precise decît cele calculate cu ecuaţia (14).

Ecuaţia (33) a fost aplicată pentru calculul valorilor coeficientului de transfer de substanţă de la gaz la solid, în strat fluidizat, folosind datele experimentale obţinute într-o instalaţie realizată în laboratorul catedrei de procedee şi aparate din Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dey», sub conducerea ştiinţifică a prof. doctor docent Emilian Bratu. Au fost folosite sistemele: vapori de apă în amestec cu aerul, particule de gel de silice şi vapori de alcool etilic în amestec cu aerul, particule de cărbune activ [1].

În legătură cu aplicarea ecuaţiei (33) trebuie făcute două observaţii importante, şi anume:

— Valorile coeficientului de transfer de substanţă de la fluid la solid, calculate cu ecuaţiile (31), (32) şi (33), se referă la stratul fluidizat omogen. Într-un strat fluidizat neomogen nu poate fi vorba de un coeficient de transfer de substanţă fluid — solid raportat la întregul strat, ci numai de un coeficient de transfer de substanţă în agregatele de particule. În acest caz este necesară determinarea fracţiunii de fluid care trece prin stratul fluidizat sub formă de bule [6, 8, 9].

— Coeficientul de transfer de substanţă calculat cu ecuaţia (33) nu reprezintă coeficientul de transfer prin filmul de gaze care se formează la suprafaţa particulei, deoarece pe măsura adsorbţiei componentului (sub formă de gaze sau vapori) pe particule intervin rezistenţa la transferul de substanţă exercitată de către componentul care a difuzat de la suprafaţa particulelor în interiorul porilor acestora, precum şi rezistenţa exercitată de către moleculele componentului adsorbit pe suprafaţa porilor. Această ipoteză [5] a fost confirmată experimental prin scăderea valorilor coeficientului de transfer de substanţă cu creşterea conţinutului de component (adsorbat) al particulelor (adsorbantului) [1, 5, 7].

Pentru determinarea coeficientului de transfer de substanţă de la fluid la solid prin filmul de fluid care se formează la suprafaţa particulei, este necesară extrapolarea mărimii K' corespunzătoare unui conţinut de adsorbat al particulelor $C = 0$ pe baza curbelor care reprezintă variaţia lui K' în funcţie de C.

Bibliografie

1. Badea, L. Contribuţii la studiul tansferului de substanţă gaz-solid în strat fluidizat — Lucrare de disertaţie, Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej », Bucureşti, 1965.

2. Gilliland, E. R. şi Mason, E. A. În: Ind. Eng. Chem., 41, 1949, p. 1 191.

3. Gilliland, E. R. şi Mason, E. A. În: Ind. Eng. Chem., 44, 1952, p. 218.

4. Gilliland, E. R. Mason, E. A. şi Oliver, R. C. În: Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p. 1 177.

5. Hsu, C. T. şi Molstad, M. C. În: Ind. Eng. Chem., 47, 1955, p. 1 550.

6. Richardson, J. F. şi Bakhtiar, A. G. În: Trans. Inst. Chem. Eng., 36, 1958, p. 283.

7. Richardson, J. F. şi Szekely, J. În: Trans. Inst. Chem. Eng., 39, 1961, p. 212.

8. Rucken stein, E. şi Teoreanu, I. În: Rev. Chim., 11, 1960, p. 136

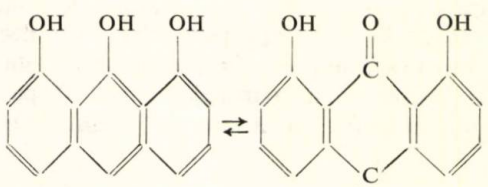
9. Teoreanu, I. Contribuţii la studiul procesului de fluidizare — Lucrare de disertaţie, Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dej», Bucureşti, 1961.

Irina Ionescu-Solomon, T. Constantinescu, Ştefania Enache şi Vera Gamenţi

Contribuţii la dozarea produsului Cignolin (un procedeu volumetric pentru determinarea cantitativă a 1,8-dihidroxi-9-antranolului)

1,8-Dihidroxi-9-antranolul este folosit în tratamentul bolilor de piele, în special psoriazis, şi apare în terapeutică sub denumirea de Cignolin, Dithranol şi Antralin [1,2]. Proprietăţile fizico-chimice sînt detaliat menţionate în literatura de specialitate.

Din punct de vedere chimic face parte din clasa antranolilor, derivaţi de la antracen şi caracterizaţi printr-o grupare hidroxil în nucleul median (poziţia 9), cu caracter de alcool terţiar [4]; 1,8-dihidroxi-9-antranolul este desmotrop cu 1,8-dihidroxi-9-antrona [5]:



1,8-dihidroxi-9-antranol ⇄ 1,8-dihidroxi-9-antrona

cu formula brută $C_{14}H_{10}O_3$ (masa moleculară = 226,22).

Produsul a fost introdus în ediţia a VIII-a a Farmacopeei române [6]. Deşi figurează şi în alte farmacopee străine [3, 7], doar suplimentul III al Farmacopeei helvetice [7] prevede o metodă de dozare bazată pe măsurarea extincţiei soluţiei cloroformice, în regiunile de absorbţie maximă, 358 şi 453 mμ.

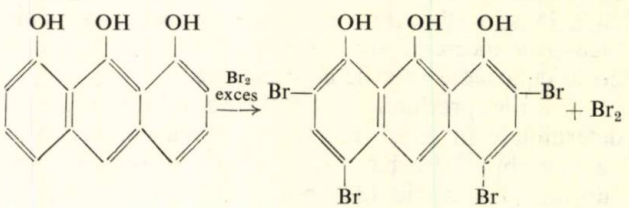
Pentru formele farmaceutice, literatura de specialitate menţionează metode fotocolorimetrice [8] sau separarea cromatografică pe hîrtie, şi apoi fotocolorimetrarea printr-un procedeu bazat pe reacţia Borntraeger [9].

În această lucrare autorii şi-au propus să stabilească o metodă de dozare simplă, uşor accesibilă în orice laborator de control.

Ţinînd seamă de proprietăţile aromatice ale nucleului antracenic [11, 12, 13], s-a studiat posibilitatea de halogenare prin substituţie. S-a încercat bromurarea cantitativă cu o soluţie apoasă bromat-bromură de potasiu. Produsul fiind insolubil în apă, nu s-au putut respecta condiţiile obişnuite (clasice) de bromurare [11, 15]; deşi este solubil în acid sulfuric concentrat, în aceste condiţii reacţia nu decurge cantitativ. Ca atare s-a căutat să se stabilească condiţiile optime de bromurare.

Există publicaţii de specialitate [16, 17, 18, 19, 20] care analizează critic condiţiile clasice de dozare bromatometrică a unor fenoli şi a derivaţilor lor, încercînd să înlăture unele dintre neajunsurile ivite în cazul acestei determinări. Totuşi, s-a considerat că nu este avantajos a le aplica, ele fiind incomode şi susceptibile la erori. Ţinînd seamă de condiţiile ce se impun în astfel de reacţii [13, 21, 22], prin experimentări s-a ajuns la concluzia că 1,8-dihidroxi-9-antranolul poate fi bromurat cantitativ, folosindu-se ca dizolvant acidul acetic glacial, iar ca soluţie titrată o soluţie apoasă de $KBr\text{-}KBrO_3$ în exces. Excesul de reactiv este determinat ca şi în metoda clasică, cu o soluţie titrată apoasă de $Na_2S_2O_3$, după ce în prealabil s-a adăugat KJ (indicator amidon). Reacţiile care stau la bază sînt:

$$BrO_3^- + 5Br^- \xrightarrow{H^+} 3Br_2$$ (rezultă agentul de halogenare în exces)



$$Br_2 + 2J^- \rightarrow J_2 + 2Br^-$$

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2J^- + S_4O_6^{2-}$$

Modul de lucru

Reactivii necesari:

- acid acetic glacial;
- bromat de potasiu soluţie 0,1 *n* [6];
- bromură de potasiu;
- iodură de potasiu soluţie 10%;
- tiosulfat de sodiu soluţie 0,1 *n* [6];
- amidon soluţie.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea față de medie	Calculul statistic
1	0,0693	99,00	—0,75	$M = 99,75$
2	0,0587	99,80	+0,05	$S_M = 0,1417$
3	0,0708	100,20	+0,45	
4	0,0624	99,90	+0,15	
5	0,0701	99,28	—0,47	$S = 0,4484$
6	0,0852	100,10	+0,35	$\alpha = 0,95$
7	0,0611	100,00	+0,25	
8	0,0978	99,96	+0,21	$t_\alpha = 2,26$
9	0,0854	100,15	+0,40	$A = M \pm S_M \cdot t_\alpha\%$
10	0,0711	99,11	—0,64	$99,75 \pm 0,32\%$

O cantitate exact cîntărită la balanța analitică, de 0,05—0,10 g substanță, se dizolvă în 70 ml acid acetic glacial, se adaugă 50 ml soluție de bromat de potasiu 0,1 *n*, 1 g bromură de potasiu și se lasă 30 min la întuneric. Se adaugă 10 ml soluție iodură de potasiu și se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* (indicator amidon).

Concomitent se face și o probă-martor cu aceleași cantități de reactivi, dar fără proba de analizat. Diferența dintre cele două titrări reprezintă volumul de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, corespunzător bromului combinat, și deci și cantității de substanță luate în lucru.

1 ml $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* corespunde la 0,00283 g 1,8-dihidroxi-9-antranol.

Experimentările au fost făcute pe produs Bayer, a cărui puritate a fost verificată prin determinarea punctului de topire și prin măsurarea extincției soluției cloroformice la 358 și 432 mμ [7]. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 1.

Discuții

1. Principiul metodei, tehnica de lucru și rezultatele obținute

Teoretic se admite, în general, că pentru a realiza halogenarea în condiții optime (în special viteza de reacție) trebuie să se asigure mediului particule active de halogen — cationul de halogen [13, 21, 22]. În cazul hidrocarburilor aromatice reactive, cu substituenți de ordinul I (tip fenol), substituția viitoare pentru o reacție de halogenare decurge după un mecanism electrofil (exceptînd reacțiile care decurg la temperaturi înalte, care se supun mecanismului radicalic); în acest caz viteza de reacție este influențată în special de concentrația agentului de halogenare:

$$\left.\begin{matrix} Ar - H + X \end{matrix}\right\} : X \rightarrow Ar - X + HX;$$

$V = K$ (agent de halogenare);

$K = PZ\ e^{-E/RT}$ (ecuația constantei de viteză a lui Arrhenius).

Viteza de reacție poate fi simțitor modificată, asigurîndu-se mediului de reacție particule active de halogen, ceea ce se poate realiza cu ajutorul catalizatorilor [13, 22]. Ingherman [16] folosește drept catalizator piridina, pentru ca prin intermediul complexului brom-piridină să realizeze, în cazul procedeului său (aplicat în cazul unor fenoli), particule active de brom, necesare halogenării, titrînd direct potențiometric cu o soluție de brom în acid acetic glacial (timpul de reacție este redus la 30 min).

Observațiile unor cercetători [18, 19, 20], referitoare la necesitatea creării unui mediu hidroacetic, în cazul tehnicii de lucru propuse de ei (soluție de brom în acid acetic glacial), demonstrează că, în afara concentrației agentului de halogenare în mediul de reacție, și *p*H-ul acestuia este important. Astfel, Zýka [18], în urma experimentărilor cu o serie de fenoli și derivați ai acestora, arată că este necesar de foarte multe ori (chiar și atunci cînd produsele sînt perfect solubile în acid acetic glacial) să se adauge ulterior în mediul de reacție apă, în diferite proporții, de la caz la caz (de fapt acest lucru a fost verificat și confirmat în cazul reacțiilor de adiție la olefine a bromului în mediu acetic, precum și în cazul halogenării prin reacția catalizată de acizi sau baze [10, 13]).

Din cele expuse reiese că pentru a se asigura o bromurare cantitativă se impune, în funcție de hidrocarbura aromatică (reactivă sau mai puțin reactivă), să se găsească condițiile optime de *p*H și concentrație a agentului de halogenare în mediul de reacție. În concluzie, datele din literatura de specialitate, precum și experimentările arată că un mediu hidroacetic și o concentrație în brom adecvate pot oferi condițiile necesare unei dozări bromatometrice. Se pune însă problema de a găsi o tehnică de lucru comodă și reproductibilă, aplicabilă de la caz la caz, care să ofere aceste condiții.

Pentru a se înlătura dezavantajul modului de lucru cu o soluție de brom în acid acetic glacial și adaos ulterior de apă (susceptibil de erori) sau piridină, s-a determinat experimental că este mult mai simplu să se lucreze cu o soluție apoasă de KBr — $KBrO_3$ (titrată) în exces, substanța de analizat fiind dizolvată direct în acid acetic glacial (sau într-un amestec adecvat de $CH_3COOH - H_2O$, în funcție de solubilitatea ei și *p*H-ul necesar reacției). În acest fel se pot realiza mediul hidroacetic (*p*H) și concentrația agentului de halogenare în mediul de reacție.

Aplicînd acest principiu în cazul produsului Cignolin, s-au obținut rezultate reproductibile. Experimental s-a observat că reacția nu decurge cantitativ în condițiile de lucru indicate (0,05 — 0,1 g Cignolin și 50 ml soluție apoasă 0,1 *n* KBr — $KBrO_3$) decît în prezența unui exces de acid acetic. În exemplul menționat, acidul acetic glacial servește ca dizolvant, asigurînd în proporția în care se găsește și *p*H-ul necesar reacției.

Tabela 2

Bromatometric	Spectrofotometric [7]
$C_{14}H_{10}O_3$, % 99,75 (val. medie)	$C_{14}H_{10}O_3$, % 99,59

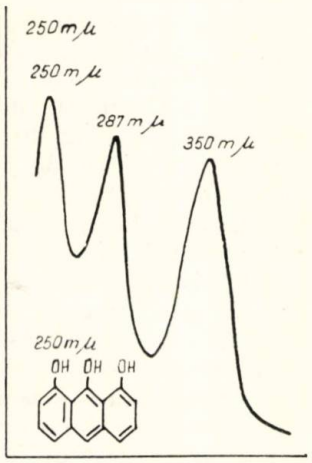


Fig. 1. Spectrul produsului 1,8-dihidroxi-9-antranol.

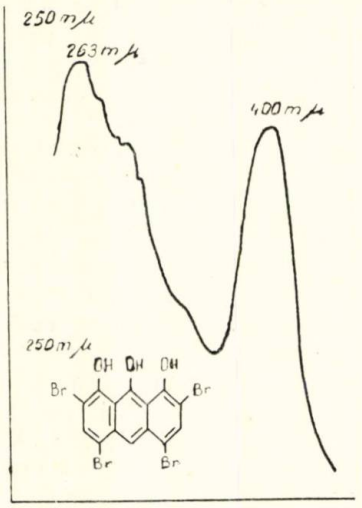


Fig. 2. Spectrul produsului 2,4,5,7,-tetrabrom-1,8-dihidroxi-9-antranol.

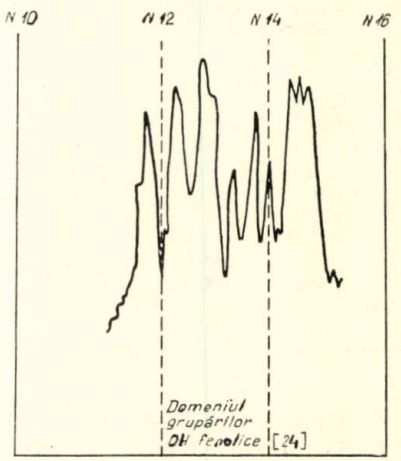


Fig. 3. Spectrul produsului 1,8-dihidroxi-9-antranol.

Ca mijloc de verificare a acestei tehnici de lucru, aplicată în cazul produsului Cignolin, s-a folosit determinarea spectrofotometrică indicată de literatura de specialitate [7]. Rezultatele obținute prin cele două determinări sînt apropiate, după cum se observă în tabela 2.

2. Obținerea derivatului tetrabromurat, stabilirea echivalentului de lucru, confirmarea substituției în poziția orto și para

Prin bromurarea produsului Cignolin în condițiile menționate s-a obținut un derivat tetrabromurat. Cei patru atomi de brom substituiți au fost determinați prin metoda Volhard, după o prealabilă mineralizare. În acest fel s-a stabilit și echivalentul de lucru (calcul).

În continuare s-au extins cercetările asupra produsului bromurat. Acesta se prezintă sub formă de cristale galben-portocaliu, practic insolubile în apă, solubile în etanol, cloroform, tetraclorură de carbon etc. Se topește cu descompunere. Prin tratare cu hidroxid de sodiu dă o soluție colorată în brun-roșcat.

Spectrul de absorbție în UV al produsului bromurat prezintă numai două maxime între lungimile de undă de 250 și 400 mμ, spre deosebire de produsul nebromurat, care în acest domeniu are trei maxime de absorbție (fig. 1 și 2).

Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru Graphyspectral Jouan — Paris în soluție de tetraclorură de carbon, folosindu-se cuve de 1 cm.

În domeniul vizibil, atît produsul bromurat cît și cel nebromurat nu prezintă spectre de absorbție.

Efectuînd spectrele în IR atît la produsul nebromurat, cît și la cel bromurat, s-a apreciat că cei patru atomi de brom au intrat în pozițiile orto și para.

Conform regulilor de substituție electrofile ale lui H o l l e m a n [13, 23], datorită prezenței unui substituent de ordinul I cu mare putere de orientare, viitoarele substituții vor avea loc în pozițiile orto și para. Totuși, atît condițiile de lucru cît și structura intimă a moleculei pot influența orientarea substituenților [13]. De aceea s-a considerat necesar să se verifice dacă această regulă se respectă și în cazul produsului Cignolin și al reacției de bromurare indicate. Efectuînd citirile spectrului de absorbție în IR la produsul nebromurat, cît și la cel bromurat, pentru domeniul grupărilor OH fenolice (1 200—1 400 cm^{-1} [24]), s-au observat schimbări. Deci se apreciază că bromurarea s-a făcut în orto, deoarece numai în această poziție bromul poate influența preferențial mișcarea de rotație și de oscilație a oxidrilului fenolic, pus în evidență prin dispariția și deplasarea unor benzi din spectrul de absorbție al acestuia (fig. 3 și 4).

Citirile au fost făcute cu un spectrofotometru UR 10 în pastile cu KBr (în proporție de 1/300 mg).

Determinarea spectrului de absorbție în UV a demonstrat formarea unui nou produs. Cum dozarea bromului din produsul nou format în urma reacției de bromurare a arătat existența a patru atomi de brom în moleculă, iar prin citirile în IR s-a apreciat ocuparea celor două poziții orto de către atomii

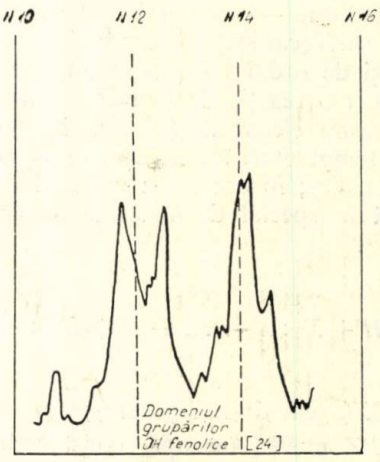
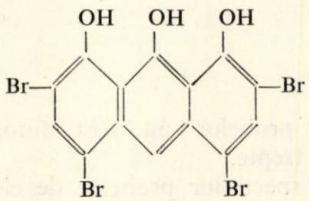


Fig. 4. Spectrul produsului 2,4,5,7, tetrabrom-1,8-dihidroxi-9-antranol.

de brom, rezultă că ceilalți doi atomi de brom vor fi orientați în pozițiile para, deoarece, conform regulilor de substituție, orientarea se face mai întîi acolo unde energia de activare este mai mică, deci în para [13].

Concluzii

În lucrare a fost pusă la punct o metodă de dozare volumetrică a produsului 1,8-dihidroxi-9-antranol (Cignolin), bazată pe o reacție de bromurare prin substituție. Rezultatele obținute sînt reproductibile, fiind verificate practic. Metoda prezintă avantajul că poate fi ușor aplicată în controlul curent. Principiul și tehnica de lucru pot fi extinse și în cazul altor fenoli sau derivați ai acestora. În urma reacției de bromurare a Cignolinului se formează un derivat tetrabromurat în orto și para:



2,4,5,7-tetrabrom-1,8-dihidroxi-9-antranol

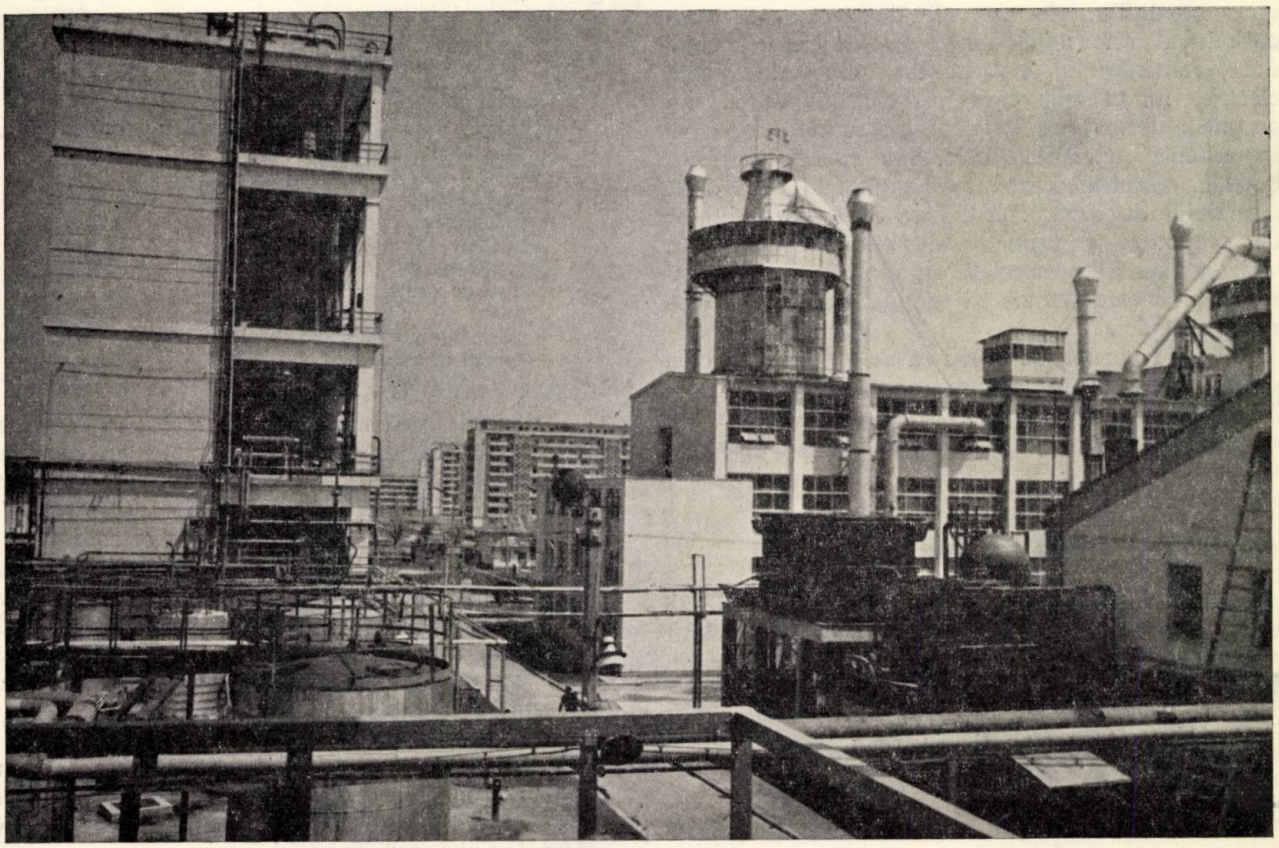
Pentru completarea cercetărilor s-au efectuat determinări spectrale în UV și IR atît la produsul nebromurat, cît și la cel bromurat.

Bibliografie

1. Fișa Bayer.
2. *** Beilsteins Handbuch des organischen zweiten Ergänzungswerkes, **8**, p. 373.
3. *** Farm. britanică, ed. X, 1963, p. 277.
4. *** Beilsteins Handbuch des organischen zweiten Ergänzungswerkes, **8**, p. 332.
5. Grignard, V. Traité de chimie organique, Paris, ed Masson, **1**, 1935, p. 614; **17**, 1949, p. 1 099.
6. *** Farm. română, ed. VIII, 1965, p. 240.
7. *** Farm. Helvetica, ed. V, Supliment III, 1958, p. 3 205.
8. Parikh, M. și colab. În: J. Pharm. Pharmacol., **11**, 1959, p. 314—317.
9. Arndt, E. M. În: Die Pharmazie, **17**, 1962, p. 280—282.
10. *** Beilsteins Handbuch des organischen zweiten Ergänzungswerkes, **8**, p. 647.
11. Nenițescu, C. Tratat elementar de chimie organică, București, Editura tehnică, 1956.
12. Fieser, L. F. și Fieser, M. Organic Chemistry, ed. III, London, Champan and Hall Ltd., 1956, p. 769.
13. Reutov, O. A. Probleme teoretice ale chimiei organice, București, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1964.
14. Kolthoff, I. N. și Belcher, R. Volumetric analysis, **2**, New York, Interscience, 1957, p. 534.
15. Kopperschaar, M. În: Anal. Chem., **15**, 1871, p. 233.
16. Inghermann, A. K. În: Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1 003.
17. Calvin, V. H. și Gilbert, M. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 247—249.
18. Albert, F. și Greff, C. Analiza chimică organică, București, Editura tehnică, 1962, p. 182.
19. Zyka, J. În: Die Pharmazie, **9**, 1954, p. 812.
20. Schulch, E. și Burger, K. În: Z. Anal. Chem., **161**, 1958, p. 184.
21. De La Mare, Huger, E. și Vernon, C. În: Research, **3**, 1950, p. 192.
22. Dolgov, B. N. Cataliza în chimia organică (trad. din limba rusă), București, Editura tehnică, ed. II, 1962, p. 465.
23. Hollemann, A. În: Rev. Chim., **1**, 1924, p. 187.
24. Bellamy, H. Infrared spectra of complex molecules, New York, Interscience, 1958.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului și cercetări farmaceutice

◇◇◇ ◇◇◇ ◇◇◇



Aspect de la Uzina DERO — Ploiești.

C. Ungureanu* şi D. Comşulea**

ANALIZA SPECTRALĂ A ELECTROCORINDONULUI NORMAL

Controlul proceselor de reducere la topirea electrocorindonului normal şi analiza produselor finite se realizează printr-o metodă chimică laborioasă. Datorită avantajelor pe care le prezintă, metoda spectrală de analiză devine în acest caz mai rentabilă decît cea chimică.

Rezultatele analizei spectrale depind, pe de o parte, de structura probelor analizate, de forma combinaţiilor chimice sub care apar elementele cercetate, prezenţa în concentraţii diferite a impurităţilor etc., iar pe de altă parte de reproductibilitatea condiţiilor electrice ale descărcării. Electrocorindonul este unul dintre materialele cele mai dure, refractare şi izolante din punct de vedere electric. Impurităţile care însoţesc corindonul din granulele abrazive se întîlnesc sub forma unor oxizi în pelicule superficiale fine, sau concreşteri între cristale, constituind izolatoare mult mai slabe decît materialul de bază. Acest fapt conferă condiţiilor de evaporare a probelor de electrocorindon, în vederea excitării spectrelor lor, un caracter cu totul special, de care trebuie să se ţină seama la elaborarea metodei.

Metoda de analiză spectrală se utilizează pentru determinarea cantitativă a impurităţilor de SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, MgO, CaO din electrocorindonul normal pe domeniile de concentraţii expuse în tabela 1.

Aparatura şi metoda de lucru

Pentru analize s-a utilizat spectrograful ISP-28 cu optică din cuarţ şi accesoriile necesare. S-au folosit sistemul de iluminare compus din trei lentile cu imagine intermediară şi următorii parametri optici:

— lăţimea fantei spectrografului	15μ;
— diafragma intermediară	2,0 mm;
— înălţimea diafragmei din faţa fantei	1,0 mm.

Spectrele probelor au fost fotografiate fără atenuator în trepte.

Excitarea spectrelor probelor de electrocorindon s-a realizat printr-un arc în curent alternativ, alimentat de generatorul DG-2, pentru găsirea impurităţilor de SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, MgO, şi printr-o scînteie de înaltă tensiune, alimentată de acelaşi generator, pentru aflarea conţinutului de CaO. Au fost alese următoarele condiţii de excitare:

— generatorul	DG—2	DG—2
— regimul de lucru	arc	scînteie
— tensiunea de alimentare	220 V	220 V
— intensitatea curentului în înfăşurarea primară a transformatorului de înaltă tensiune	0,1—0,2 A	0,1—0,2 A
— intensitatea curentului descărcării	2,5 A	1,5 A
— capacitatea	—	12 F
— inductanţa	0,2 mH	0,09 mH
— distanţa la spaţiul disruptiv auxiliar	0,6 mm	0,65 mm
— distanţa spaţiului de analiză	2,5 mm	2,5 mm
— timpul de prescînteiere	—	5 s
— timpul de expunere	38 s	35 s

În cazul electrocorindonului este necesar să se facă o introducere continuă şi uniformă a probei de analizat în spaţiul de descărcare [1] — [5]. Aceasta se realizează cu ajutorul unui stativ special (fig. 1), care are o placă mobilă din cupru electrolitic drept electrod inferior. Introducerea uniformă a materialului aşezat pe placă se realizează prin mişcarea plăcii cu o viteză uniformă de 1,7 mm/s. Placa din cupru, cu dimensiunile de 100 × 40 × 10 mm, are suprafaţa prelucrată la strung sub formă de rizuri concentrice ascuţite, cu adîncimea de 0,2 mm şi unghiul de deschidere 60°.

Probele de electrocorindon se mojarează pe un platan de fier la granulaţia de 50 μ şi apoi se îndepărtează fierul provenit în timpul pregătirii cu ajutorul unui magnet, înainte de sortare prin sita corespunzătoare. Plăcile se curăţă foarte bine cu alcool

* Institutul de fizică atomică, secţia Cluj.
** I.I.S. Carbochim—Cluj, Serviciul de cercetări.

și apoi proba de analizat, măcinată la granulația de 50 μ, se așază pe placă într-un strat uniform, cu ajutorul unei lame din oțel rapid. Pe placa de cupru va rămîne material numai în interiorul rizurilor.

Introducerea continuă și uniformă a probelor de electrocorindon în spațiul descărcării după modul descris face posibilă analiza acestui material în

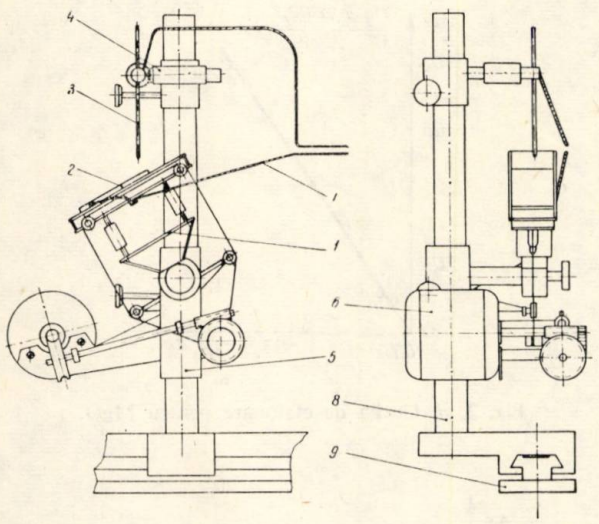


Fig. 1. Stativ pentru electrozi:

1 — dispozitiv pentru înclinarea plăcii mobile; *2* — placă mobilă (electrodul inferior); *3* — electrod superior; *4* — dispozitiv pentru reglarea electrodului superior; *5* — dispozitiv pentru reglarea electrodului inferior; *6* — motor electric; *7* — legături electrice; *8* — tijă-suport; *9* — șina spectrografului.

condiții bune; concomitent se obțin o sensibilitate ridicată și o precizie bună în determinarea impurităților.

Electrodul superior este o bară de cupru electrolitic cu diametrul de 7 mm, care are la capete o porțiune de 10—20 mm subțiată la diametrul de 2,0 mm (fig. 1). El se așază la distanța de 2,5 mm față de placa de cupru, care se deplasează sub un unghi de 30° față de axa optică a spectrografului. Pentru reglarea cît mai precisă a electrodului superior și a plăcii în raport cu axa sistemului de iluminare a spectrografului, există un sistem optic de iluminare care proiectează electrodul superior în planul condensorului optic, cu $f = 160$ mm, și un alt sistem care proiectează electrodul superior și placa mobilă a stativului pe un paravan așezat lateral.

Pentru înregistrarea spectrelor s-au utilizat plăci spectrale «Blau extrahart», a căror developare, fixare și spălare s-au făcut după rețetele folosite în analizele cantitative.

Perechile de linii, arătate în tabela 1, au fost alese pentru analiză, luîndu-se ca linie de comparație Al I 3082,2 Å [1] — [8].

La construirea graficelor de etalonare s-a folosit metoda celor trei etaloane, alegîndu-se între 4 și 6 etaloane, care să acopere domeniile de concentrații arătate în tabela 1. Curbele de etalonare au fost reprezentate prin relația $\Delta S = f(\log C)$, în care ΔS este valoarea medie a diferenței de înnegrire, iar C este concentrația componentei de dozat (fig. 2, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*). Pentru obținerea lui ΔS se folosesc valorile obținute prin înregistrarea a trei spectre la fiecare probă.

Tabela 1

Impuritatea determinată	Domeniul de concentrație, %	Perechile de linii alese pentru analiză
SiO_2	0,1—3,0	Si I 2881,6 — Al I 3082,2
TiO_2	0,5—4,0	Ti II 3078,6 — Al I 3082,2
Fe_2O_3	0,3—1,0	Fe I 3020,6 — Al I 3082,2
MgO	0,2—0,8	Mg II 2802,7 — Al I 3082,2
CaO	0,3—2,0	Ca II 3933,7 — Al I 3082,2

Etaloanele s-au ales din diferite probe de electrocorindon normal obținute în procesul de producție. Proprietățile eletrocorindonului normal nu au permis utilizarea etaloanelor artificiale pentru construirea graficelor de etalonare. Orice etalon confecționat artificial prin amestecarea componentelor de bază, sau prin diluarea unei probe cu compoziție cunoscută, se deosebește în ceea ce privește compoziția de bază și structura față de probele de electrocorindon normal. Rezultă că există o distribuție diferită a intensităților în spectrele probelor-etalon obținute pe cele două căi.

Analiza chimică a etaloanelor a fost efectuată în trei laboratoare diferite, dar rezultatele obținute nu au fost destul de precise și concordante. Pentru o siguranță mai mare la trasarea graficelor de etalonare s-a utilizat un număr mare de probe-etalon.

Rezultatele obținute

În urma măsurătorilor experimentale efectuate cu metoda descrisă s-au obținut rezultatele redate prin graficele de etalonare corespunzătoare impurităților SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, MgO, CaO din fig. 2, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*. În tabela 2 s-au reprezentat,

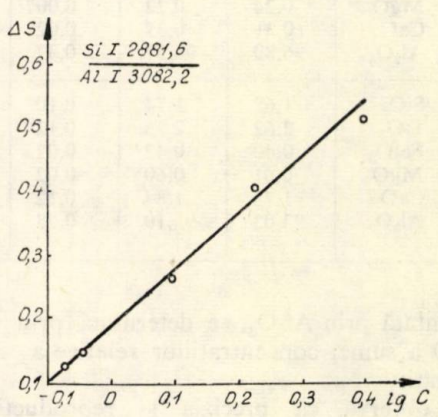


Fig. 2, *a*. Curba de etalonare pentru SiO_2.

pentru cazul a două probe, concentrațiile determinate pe cale chimică și prin metoda spectroscopiei optice, eroarea medie pătratică și eroarea medie relativă. Concentrația componentei de bază,

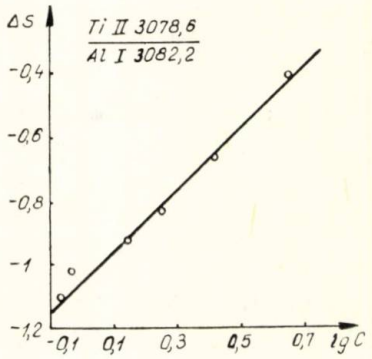


Fig. 2, *b*. Curba de etalonare pentru TiO_2.

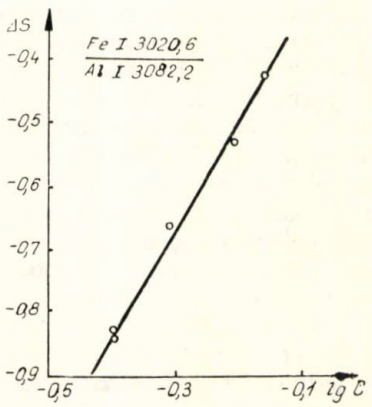


Fig. 2, *c*. Curba de etalonare pentru Fe_2O_3.

Tabela 2

Nr. probei	Impuritatea determinată	Concentrația determinată chimic, %	Concentrația determinată spectral, %	Eroarea medie pătratică absolută a metodei spectrale, %	Eroarea medie pătratică relativă a metodei spectrale, %
1	SiO_2	1,24	1,49	0,07	4,7
	TiO_2	0,85	0,70	0,03	5,2
	Fe_2O_3	0,69	0,63	0,02	3,8
	MgO	0,24	0,22	0,007	3,4
	CaO	0,31	0,37	0,02	6,2
	Al_2O_3	96,80	96,57	0,37	0,39
2	SiO_2	1,68	1,74	0,10	6,0
	TiO_2	2,62	2,36	0,12	5,1
	Fe_2O_3	0,40	0,42	0,02	4,5
	MgO	0,61	0,60	0,02	5,7
	CaO	1,75	1,84	0,12	7,0
	Al_2O_3	93,03	93,10	0,78	0,83

reprezentată prin Al_2O_3, se determină prin scăderea din 100 a sumei concentrațiilor relative a celor cinci impurități.

Se observă că precizia și reproductibilitatea metodei sînt bune, eroarea medie relativă aflîndu-se, pentru toate componentele determinate sub $\pm$ 6%, în afară de calciu, la care este de circa $\pm$ 7%.

O analiză completă pentru o probă de electrocorindon normal necesită cel mult 60 min, și rezultatele se obțin după 2—3 ore de la începerea analizei. Timpul efectuării analizei se poate reduce simțitor prin introducerea unui grafic de etalonare

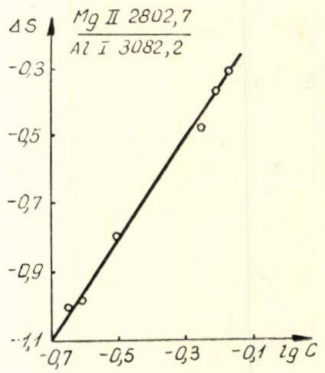


Fig. 2, *d*. Curba de etalonare pentru MgO.

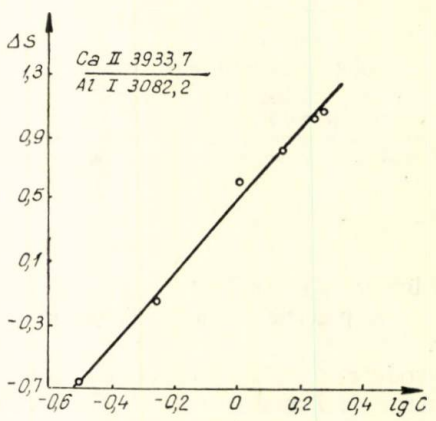


Fig. 2, *e*. Curba de etalonare pentru CaO.

permanent și prin măcinarea mult mai rapidă a probelor cu o instalație modernă.

Metoda de analiză spectrală elaborată a fost introdusă la analiza curentă, dovedindu-se astfel a fi în măsură să rezolve cu succes problema dozării impurităților SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, MgO și CaO din probele de electrocorindon normal.

Bibliografie

1. Pevzner, R. L. În: Abrazivî, **22**, 1951, p. 22.
2. Stipelman, J. V. În: Abrazivî, **24**, 1960, p. 568.
3. Pevzner, R. L. și Stipelman, J. V. În: Abrazivî, **26**, 1960, p. 11,
4. Pevzner, R. L. și Zaioncik, M. E. În: Abrazivî, **28**, 1961, p. 84.
5. Pevzner, R. L. și Zaioncik, M. E. În: Abrazivî, **32**, 1962, p. 26.
6. Jayocox, E. K. În:. J. Opt. Soc. Amer., **37**, 1947, p. 162.
7. Semkina, N. V. și Saevici, A. B. În: Zavod. Labor., **25**, 1959, p. 1 465.
8. Martin, V. și Angenot, P. În: Silicates Ind., **27**, 1962, p. 546.

Maria Pavlovschi

O nouă metodă pentru analiza unor produse petroliere cu punct înalt de fierbere și a unor produse cocsochimice utilizate la fabricarea negrului de fum

Lărgirea gamei de materii prime în procesul fabricării negrului de fum apare posibilă numai în urma stabilirii unui criteriu unitar de apreciere a produselor care se utilizează în acest scop. Acest criteriu de apreciere trebuie să oglindească legătura reală dintre proprietățile materiei prime, calitatea și randamentul negrului de fum obținut. Pentru stabilirea unui asemenea criteriu de apreciere, trebuie cunoscute proprietățile materiei prime respective și, în primul rînd, compoziția ei structurală.

Ca o primă necesitate apare stabilirea unei metode de analiză a unor produse cocsochimice și petroliere cu punct înalt de fierbere, folosite ca materii prime la fabricarea negrului de fum.

Produsele petroliere și cocsochimice cu puncte înalte de fierbere reprezintă sisteme policomponente, în care componentele diferă atît prin structura chimică cît și prin masele moleculare. În asemenea situații nu se poate pune problema separării componenților din amestec, ci a separării acestora pe grupe apropiate în ceea ce privește structura chimică.

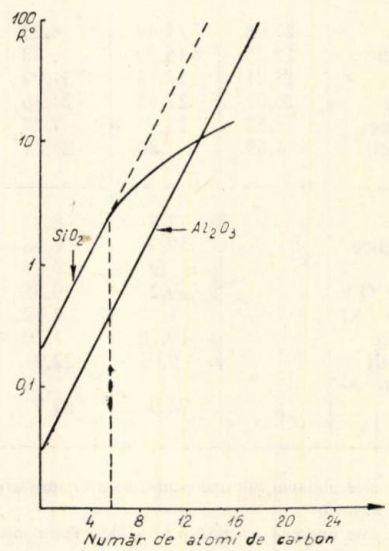


Fig. 1. Volumul de retenție în funcție de numărul atomilor de carbon din molecula hidrocarburii pentru alumină și silice.

Separarea produsului pe clase de compuși, separare urmată de o analiză calitativă și cantitativă a claselor separate, este o cale indicată de diferiți autori, însă modul în care se realizează diferă în ceea ce privește metoda de lucru folosită. Dacă însă pentru produse mai simple din punct de vedere structural metodele propuse de S n y d e r [1, 2, 3, 4] sau S i r i u k și Z i m i n a [5] se pot aplica cu rezultate bune în practică, pentru produsele cu un înalt grad de complexitate, cum sînt produsele petroliere, o asemenea metodă de analiză nu există.

Această lucrare prezintă o metodă simplă, uzinală, pentru analiza acestor produse, metodă care combină separarea cromatografică pe coloană a claselor de compuși cu o analiză refractometrică. Pentru identificarea diferitelor clase de hidrocarburi aromatice a fost folosită și analiza spectrală de absorbție în ultraviolet.

Considerații teoretice

În primul rînd s-a urmărit alegerea celui mai potrivit adsorbant pentru realizarea unei separări optime a claselor de hidrocarburi în eluția cromatografică pe coloană. Pe baza relației care descrie separarea compușilor în cazul existenței liniarității izotermei de adsorbție:

$$\log R^0 = \log V_a + \alpha\left[\sum^{i} Q_i^0 + \sum^{j} q_j - E^0 \sum^{i} \delta_i\right]$$

în care:

R^0 reprezintă volumul de retenție corectat;
V_a — volumul fazei adsorbite/g adsorbant;
α — parametrul care descrie activitatea adsorbantului;
Q_i^0 — contribuția grupului structural i;
q_j — termenul care se referă la geometria moleculei;
E^0 — factorul polarității eluantului;
δ_i — fracțiunea din volumul molar al probei reținute de adsorbant,

se poate face o comparație între silicagel și alumină, cei doi adsorbanți care sînt utilizați pentru separarea claselor de hidrocarburi. Se constată că din cauza porilor aluminei, care au diametrul mai mare decît al silicagelului, moleculele cu mai mult de șase atomi de carbon nu mai au acces la suprafața adsorbantului. Curba reală a variației volumelor de retenție se abate de la cea teoretică, în cazul silicagelului pentru $n > 6$, după cum rezultă din diagrama redată în figura 1. În cazul moleculelor cu mai mult de șase atomi de carbon apare totuși posibilitatea ca ele să fie reținute pe suprafața silicagelului prin existența unei catene laterale, care să aibă acces în porii mici ai acestui adsorbant. În acest caz, însă, se poate întîmpla ca folosind silicagelul, derivați ai benzenului, de exemplu, cu o catenă mai ramificată să fie eluați după derivați ai naftalinei avînd o catenă normală. Aceste considerații justifică întrebuințarea aluminei, și nu a silicagelului, cînd se urmărește separarea claselor de hidrocarburi.

În ceea ce privește eficiența separării, s-a constatat că ea este influențată de:

— cantitatea de probă luată în lucru;
— viteza eluantului;
— lungimea coloanei cromatografice.

Ecuația menționată permite, de asemenea, să se calculeze volumele de retenție, deci ordinea de eluție a componentelor unui sistem, cunoscînd ceilalți factori care intervin în egalitate.

S n y d e r a calculat și a prezentat sub formă de tabele valorile tuturor coeficienților din ecuație, ceea ce permite calcularea volumelor de retenție pentru clasele de hidrocarburi la care se studiază posibilitatea de separare. Se poate prevedea că atunci cînd se folosește alumina ca adsorbant și izopentanul ca eluant, clasele de compuși vor fi eluate în ordinea:

— hidrocarburi parafinice + naftenice;
— hidrocarburi aromatice monociclice + tiofen;
— hidrocarburi aromatice biciclice + heterociclici cu S corespunzători;
— hidrocarburi aromatice triciclice;
— hidrocarburi aromatice cu mai mult de trei cicluri condensate;
— heterocicli cu oxigen și azot.

Această ordine de apariție a fost întrutotul confirmată din punct de vedere practic chiar și în cazul în care eluția nu se situează în domeniul liniar al izotermei de adsorbție, dar se folosește același adsorbant.

Partea experimentală

Pentru realizarea eluției cromografice s-a utilizat o coloană din sticlă cu diametrul de 15 mm și lungimea de 2 m, umplută cu alumină CFV Carlo Erba, activată în prealabil prin calcinare la 500°C, timp de 10—12 ore. Ca eluanți s-au folosit *n*-heptanul, benzenul și etanolul. La capătul coloanei s-a cules un număr de fracțiuni de 30—40 ml. După îndepărtarea eluantului și cîntărirea fracțiunii, s-au determinat atît indicele de refracție, cît și spectrul în intervalul 200—400 mμ.

Tabela 1

Date din literatură		Date pentru produse indigene	
Clasa de hidrocarburi	n_D^{20}	Clasa de hidrocarburi	n_D^{20}
saturate	1,45—1,49	saturate	1,45—1,49
monociclice	1,49—1,52	monociclice	1,49—1,52
mono- și biciclice	1,52—1,57	biciclice	1,52—1,67
bi- și triciclice	1,57—1,62	triciclice	1,67—1,73 apoi scade la 1,68
policiclice	crește de la 1,62, apoi scade brusc	policiclice	crește de la 1,68, apoi scade brusc
heterocicli	începe din nou să crească	heterocicli	începe din nou să crească

Momentul apariției unei clase de compuși la capătul coloanei poate fi stabilit prin analiză spectrală în UV.

Deoarece analiza spectrală presupune existența unei aparaturi care, de obicei, nu intră în dotarea laboratoarelor de uzină, s-a căutat o altă metodă care să permită detecția claselor de hidrocarburi eluate pe coloană. În acest scop s-a determinat spectrofotometric momentul apariției și dispariției la capătul coloanei cromatografice a unei clase de hidrocarburi; paralel s-a determinat și indicele de refracție, stabilindu-se astfel corelația dintre clasa de hidrocarburi și limitele valorilor indicilor de refracție. În continuare simpla urmărire a indicelui de refracție a permis să se stabilească clasa de hidrocarburi. Astfel, s-au stabilit limitele între care variază indicele de refracție al compușilor unei clase de

Tabela 2

PRODUSE PETROLIERE

	Hidrocarburi	Extract de solventare, %	«TARR»* H/C = 1,4, %	«TARR» H/C** = 1,02, %	Ulei mediu H/C = 1,32, %
1	saturate	27,08	17,48	8,23	8,38
	monociclice	15,75	15,79	6,88	14,74
	biciclice	13,71	17,13	31,09	25,82
	triciclice	26,01	22,55	24,36	21,28
	policiclice	7,52	13,67	7,70	9,10
	heterocicli	4,69	7,80	22,01	16,10
2	saturate		17,8	8,23	8,38
	monociclice		12,9	6,88	14,74
	biciclice		17,9	30,47	26,71
	triciclice (F)		19,2	20,55	21,00
	triciclice (A)		1,25	2,42	—
	policiclice		19,70	7,70	8,30
	heterocicli		7,01	22,01	16,10
	total aromatice		74,9	68,02	70,75

Rubrica 1: date obținute folosind pentru identificare metoda refractometrică.
Rubrica 2: date obținute folosind pentru identificare metoda analizei spectrale în U.V.

* TARR (engl.) — gudron.
** H/C — raportul hidrogen-carbon.

hidrocarburi, limite care corespund produselor petroliere românești și care diferă de cele indicate în literatura de specialitate pentru produse de origine americană.

Aceste limite ale indicelui de refracție au fost verificate cu ajutorul metodei de analiză spectrală în ultraviolet.

Rezultatele analizelor efectuate pe unele produse petroliere sînt date în tabela 2. În ceea ce privește reproductibilitatatea rezultatelor se constată că ea se situează în limitele $\pm$ 5%.

Concluzii

Problema analizei structurale a materiilor prime utilizate la fabricarea negrului de fum, problemă foarte complexă, își găsește prin metoda expusă o rezolvare destul de simplă și accesibilă laboratoarelor de uzină în controlul materiilor prime.

Metoda dă indicații destul de precise asupra compoziției pe clase de hidrocarburi a produselor petroliere. Ea poate fi aplicată ca atare și produselor cocsochimice.

Bibliografie

1. Snyder, L. În: Anal. Chem.. 33, nr. 11, noiemb. 1961, p. 1 527.
2. Snyder, L. În: Anal. Chem., 33, nr. 11, noiemb. 1961, p. 1 535.
3. Snyder, L. În: J. Chromatogr., 16, nr. 15, mai 1961, p. 430.
4. Snyder, L. În: J. Chromatogr., 16, nr. 6, iun. 1961, p. 2 252.
5. Siriuk, Z. În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 8, nr. 2, febr. 1963, p. 52.

PROTECȚIA MUNCII

CLORURA DE VINIL
ASPECTE DE TOXICOLOGIE INDUSTRIALĂ

I. Grigorescu și Gh. Tobă

Policlorura de vinil este una dintre cele mai răspîndite materiale plastice cu întrebuințări multiple, producția ei reprezentînd în prezent o mare parte din producția globală de materiale plastice, procesul tehnologic prin care se obține monomerul — clorura de vinil — fiind relativ simplu și ușor de abordat pentru țările cu capacități mari de producție a clorului și acetilenei.

Avînd în vedere aceste considerente, autorii și-au propus să urmărească mai îndeaproape clorura de vinil din punct de vedere toxicologic cu atît mai mult cu cît, deși în literatură se citează că toxicitatea acesteia este relativ scăzută, practica demonstrează că este unul dintre produsele cu activitate insidioasă, producînd modificări nete ale celulei hepatice [1]. În literatura de specialitate sînt citate ca posibile modificări ale unor funcțiuni hepatice fără a se menționa însă și produsele de metabolizare, fapt care a determinat să se întreprindă cercetări mai aprofundate ale acestora.

Clorura de vinil — $CH_2 = CHCl$ — este unul dintre derivații halogenați care, datorită structurii sale — clorul legat direct de carbonul nesaturat — , prezintă o reactivitate chimică redusă, din cauza conjugării electronilor neparticipanți ai atomului de clor cu electronii π ai dublei legături. Datorită acestei structuri, reacția de hidroliză a acestui produs in vitro decurge numai în condiții foarte energice. Tendința de ionizare a clorului este minimă, deoarece legătura dintre atomul de clor și atomul de carbon au aspectul unei duble legături. Totuși, în cazul alchenelor se cunoaște faptul că se pot forma halohidrine, prin adiția unor soluții diluate de halogen, reacție ce decurge prin adiție solvolitică, intermediarul ionic care ia naștere prin legarea ionului pozitiv de halogen la alchenă reacționînd cu apa prezentă în mare exces [2].

Aceste proprietăți ale clorurii de vinil, precum și posibilitatea de formare a halohidrinelor au dus la ideea că — deși in vitro nu s-a realizat — la nivelul celulei hepatice s-ar putea realiza reacția dintre clorura de vinil și apă, obținîndu-se etilenmonoclorhidrina. Acest produs poate fi oxidat ulterior la cloral și acid cloracetic, reacție simplă și ușor de realizat chiar în condiții de laborator.

Diverși autori [3, 4] au demonstrat că tricloretilena este metabolizată în bună parte în acizi cloracetici. Asemănarea structurală dintre clorura de vinil și tricloretilenă a sugerat ipoteza acestei metabolizări.

Acidul monocloracetic poate fi eliminat ca atare prin urină sau poate fi metabolizat mai departe prin aminare în glicocol.

De aceea, cercetările s-au dirijat spre identificarea acidului monocloracetic în urina personalului care lucrează în industria de sinteză a clorurii de vinil, ţinînd seama că acest produs nu poate proveni în lichidele biologice din altă sursă, cu excepţia cazurilor în care oamenii ar ingera cantităţi masive de drojdie de vin sau ar inhala tricloretilenă.

Pentru a putea aborda ipoteza propusă, a fost necesară mai înainte stabilirea unei metode de identificare a acidului monocloracetic în urină, alături de alţi derivaţi cloruraţi şi alături de clorurile anorganice.

În literatura de specialitate [5] este citată ca metodă specifică de identificare şi dozare a acidului monocloracetic metoda cromatografiei pe hîrtie. Vlachova [7] pune în evidenţă produsul în urină după acidularea urinei cu acid sulfuric şi extragere cu eter. Extrasul eteric este evaporat şi apoi cromatografiat prin metoda descendentă, eluţia făcîndu-se cu ajutorul unui amestec piridină-alcool amilic (1 : 1) saturat cu apă, detectarea efectuîndu-se apoi cu roşu de metil, uşor alcalinizat.

Garcia [6] identifică acidul monocloracetic în drojdia de vin după extracţie cu eter şi cromatografiere pe hîrtie, folosind ca eluant un amestec de alcool — amoniac — apă şi punînd în evidenţă acidul separat — după o prealabilă trecere în glicocol — cu ninhidrină.

Autorii au reţinut metoda extracţiei folosită de Vlachova şi metoda cromatografică expusă de Garcia, pe care au găsit-o mai avantajoasă.

Tehnica stabilită pentru identificarea acidului monocloracetic este următoarea:

200 ml urină acidulată cu 2 ml acid sulfuric 50% se extrag cu 200 ml eter etilic sub agitare puternică, cele două faze fiind lăsate să stea în contact timp de 24 de ore. Extractul eteric după uscare pe sulfat de sodiu anhidru se evaporă la sec sub presiune redusă, iar reziduul se ia cu 0,5 ml soluţie hidroalcoolică 50%. O picătură din această soluţie (25—30 ml) se etalează pe benzi de hîrtie cromatografică Wathman 1, lungi de 25 cm şi late de 3 cm şi se lasă să se usuce în aer. Benzile astfel preparate se introduc într-o celulă de cromatografiere şi se expun unei eluări ascendente. Eluantul folosit este un amestec de amoniac — alcool — apă, în proporţie de 1 : 20 : 4. Eluarea necesită 6 ore.

După eluare benzile se usucă în aer liber, şi apoi se introduc într-o atmosferă de amoniac concentrat, unde se menţin 24 de ore. După această perioadă sînt ţinute în etuvă la 80°C timp de 5 min, apoi pulverizate cu o soluţie de ninhidrină 0,1% în metanol, după care se usucă. Prezenţa acidului monocloracetic este indicată prin apariţia unei pete de culoare violetă-roşiatică. Pentru o developare netă se pulverizează în final cu o soluţie de azotat de cupru 10%, în care caz petele care se datoresc acidului monocloracetic se colorează în roşu-carmin.

Pentru a stabili *Rf*-ul corespunzător acidului monocloracetic, s-a preparat o soluţie de acid monocloracetic, cu o concentraţie de 20—30 μg/ml, care a fost cromatografiată în condiţiile arătate; *Rf* stabilit a fost 0,80 la 24°C.

Sensibilitatea-limită este 0,1 μg acid monocloracetic; ea a fost îmbunătăţită prin folosirea azotatului de cupru, pentru evidenţiere.

Pentru a urmări modul cum se realizează extracţia acidului monocloracetic din urină s-a preparat o soluţie de acid monocloracetic în urină, cu o concentraţie de 25 μg/ml, care a fost tratată după tehnica expusă. Pentru dozarea cantităţii extrase s-a folosit metoda fotocolorimetrării, după ce petele de acid au fost decupate şi eluate în alcool. Extracţia s-a efectuat în proporţie de circa 80% faţă de cantitatea luată în probă.

În continuarea cercetărilor au fost recoltate 20 de probe de urină de la personalul considerat clinic sănătos, aceştia constituind un lot de martori. La nici o probă nu s-a pus în evidenţă prezenţa acidului monocloracetic.

Pentru a putea confirma ipoteza privind metabolizarea clorurii de vinil s-au făcut deplasări la una dintre uzinele producătoare în care fabrica de clorură de vinil funcţionează de aproximativ şase ani. S-a recoltat urina de la toţi muncitorii care lucrează în această secţie şi s-au prelucrat probele recoltate conform tehnicii stabilite. Rezultatele au fost următoarele:

Din 53 de probe prelucrate, în 43 s-a pus în evidenţă prezenţa acidului monocloracetic; la restul nu apare spotul caracteristic.

S-a remarcat că probele în care a apărut acidul monocloracetic provin de la muncitorii care aveau o vechime mai mare de doi ani la locul de muncă respectiv. De asemenea, s-a remarcat că în secţiile în care concentraţiile de clorură de vinil în aer erau mai mari au fost acelea care au dat cele mai multe probe biologice pozitive. Acest lucru poate fi urmărit în tabela 1.

Tabela 1

Secţia	Concentraţia medie decelată de clorura de vinil în aer, mg/m³			Determinarea acidului monocloracetic în urină		Vechimea în secţie a muncitorilor cu probe pozitive
	1962	1963	1964	probe recoltate, nr.	probe pozitive, nr.	
Sinteză monomer	830	600	420	10	8	2—5 ani
Distilare	1 500	1 100	330	1	—	18 luni
Polimerizare	3 000	675	415	20	17	2—5 ani
Uscare suspensie	—	730	540	9	7	2—5 ani
Uscare emulsie	—	550	410	8	5	3—5 ani
Ambalare suspensie	—	420	150	2	—	2 ani şi 6 luni—3 ani
Atelier mecanic	—	—	—	7	4	2 ani şi 6 luni—5 ani

Deoarece s-a observat că apariţia acidului monocloracetic în urina oamenilor expuşi acţiunii clorurii de vinil depinde în mare măsură de durata expunerii, s-a stabilit perioada de timp necesară apariţiei acestui metabolit. În acest scop s-au făcut deplasări la un combinat în cadrul căruia fabrica de clorură de vinil funcţionează de doi ani.

Paralel cu activitatea Laboratorului central de toxicologie industrială, un colectiv medical a iniţiat studiul stării de sănătate a întregului personal al fabricii de clorură de vinil în scopul stabilirii unor eventuale forme de îmbolnăvire profesională cauzate de acest produs. Controlul se face la intervale de 12 luni.

Totodată s-au efectuat şi probe de punere în evidenţă a acidului monocloracetic în urină, această cercetare efectuîndu-se la un an de la intrarea în funcţiune a fabricii respective.

Lucrările întreprinse în acest scop au dus la următoarele rezultate:

Din 80 de probe efectuate, numai 23 au fost pozitive, în sensul că pe cromatogramă a apărut pata caracteristică prezenţei acidului monocloracetic. În toate aceste 23 de cazuri vechimea în muncă a persoanelor care lucrează în mediu de clorură de vinil se situează între 2 şi 5 ani, ele fiind angajate la acest combinat de la alte fabrici producătoare de clorură de vinil.

În cadrul acţiunii de urmărire a stării de sănătate, printre alte probe s-au efectuat şi testele de disproteinemie, precum şi proteinograme. S-a constatat că în cazul celor 23 de probe care au indicat prezenţa acidului monocloracetic sînt modificate şi proteinogramele: se observă o creştere pronunţată a fracţiunii α-globulinice şi o scădere a fracţiunii γ-globulinice sau în 50% din cazuri o scădere pronunţată a albuminelor, ceea ce denotă modificări survenite în ţesutul parenchimatos hepatic.

Faptul că nu apare acidul monocloracetic decît după un timp de expunere relativ lung s-ar putea explica prin reducerea capacităţii organismului de metabolizare.

Pentru a se stabili exact timpul de apariţie a acidului monocloracetic ca metabolit al clorurii de vinil, urmează să se efectueze în continuare determinări periodice la uzina la care s-a început cercetarea chiar de la intrarea ei în funcţiune, încercîndu-se să se facă şi determinări cantitative de acid monocloracetic, în vederea folosirii acestei probe ca test de laborator.

Concluzii

S-a stabilit că unul dintre produsele de metabolizare a clorurii de vinil este acidul monocloracetic, fapt necitat în literatura de specialitate.

Pentru separarea acestui produs din urină s-a folosit metoda cromatografiei pe hîrtie, evidenţierea lui făcîndu-se cu soluţie alcoolică de ninhidrină şi azotat de cupru.

S-a stabilit că apariţia acidului monocloracetic în urină depinde în mare măsură de concentraţiile de clorură de vinil din atmosfera de lucru şi de durata de expunere. Din cercetările efectuate s-a stabilit un minim de doi ani.

La persoanele în căror urină s-a identificat prezenţa acidului monocloracetic s-au observat şi modificări ale formulei protei-

nelor serice, în majoritatea cazurilor constatîndu-se diminuarea concentraţiei în albumine. Faţă de aceste considerente se propune folosirea reacţiei de identificare a acidului monocloracetic ca test specific pentru stabilirea gradului de expunere la acţiunea nocivă a clorurii de vinil.

Cercetarea iniţială va fi continuată, lărgindu-se atît sfera cercetării de laborator cît şi aceea din întreprinderi.

Bibliografie

1. Gabor, S. şi Rauchar, C. Probleme de protecţia muncii şi de morbiditate specifică în industria chimică din regiunea Bacău, Bacău 1965, p. 89.
2. Neniţescu, C. D. Chimie organică, ed. V, I, Bucureşti, Ed. tehnică, 1960, p. 381.
3. Soucek, B. şi Vlachova, D. În: Pracovni, Lek, nr. 7, 1955, p. 98.
4. Soucek, B., Pavelkova, E., Teisinger, J. şi Vlachova, D. În: Atti XI Congresso Interne di Medicina del Lavoro, Napoli, 1954.
5. Schmidt, E., Mueller, W. şi Rogers, L. În: Anal. Chem., 24, nr. 7, 1952, p. 1 117.
6. Garcia, F. şi Lanulura, E. N. În: Rev. Assoc. Bioquim. Argentina, 28, 1963, p. 179.
7. Vlachova, D. Metodika Stanoveni, Trichlorethylenovych Metabolitu. În: Pracovni Lec., 5, nr. 7, 1955, p. 98.
8. Torkellson, T. E., Oyen, T. şi Rowe, V. K. În: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 22, nr. 5, 1961, p. 354.
9. Mastromatto, E. şi Fischer, A. În: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 21, nr. 5, 1965, p. 394.
10. Filatova, U. S. şi Gronsberg, E. S. În: Ghighiena i Sanitariia, nr. 1, 1957, p. 38.

◇◇◇◇ ◇◇◇◇ ◇◇◇◇

SCURTE COMUNICARI

N. Arsenescu şi O. Maior:

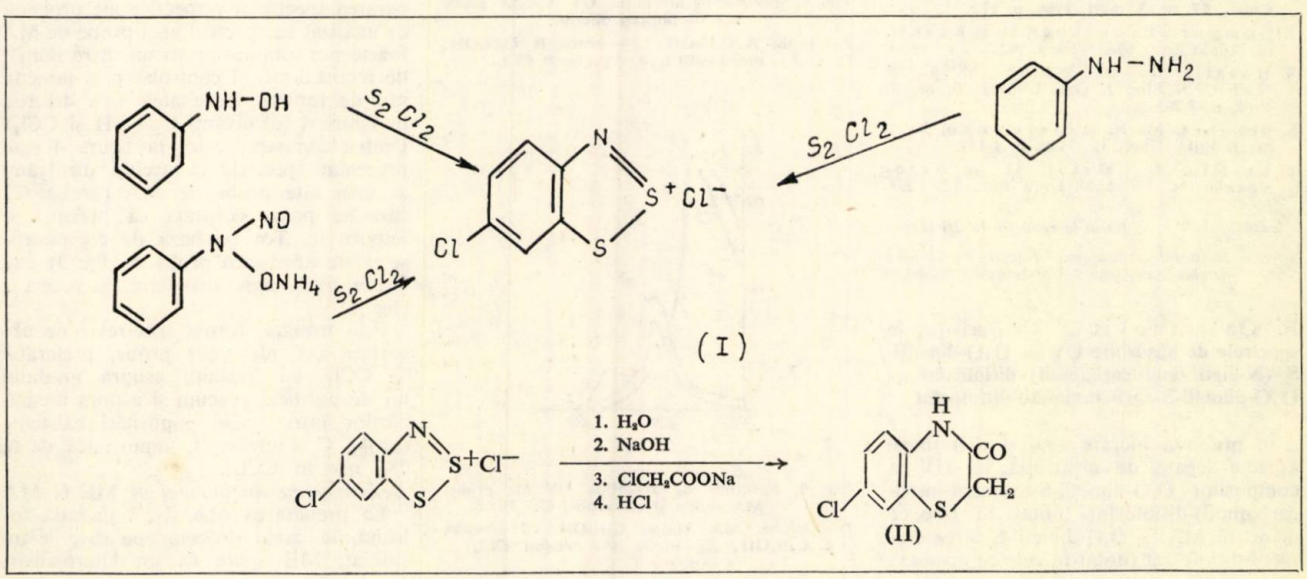
Săruri de ariltiazationiu. Acţiunea monoclorurii de sulf asupra fenilhidrazinei, β-fenilhidroxilaminei şi cupferonei

În continuarea unor lucrări privind sinteza sărurilor de ariltiazationiu [1, 2], în nota de faţă se prezintă o nouă posibilitate de obţinere a acestor compuşi, şi anume prin acţiunea monoclorurii de sulf (luată în exces) asupra fenilhidrazinei, β-fenilhidroxilaminei şi cupferonei.

În aceste reacţii, o dată cu ciclizarea are loc şi o clorurare nucleară în poziţia para faţă de grupa preexistentă în nucleul benzenic, obţinîndu-se în final acelaşi produs, şi anume clorura de 6-clor-1,3,2-benztiazationiu (I). Aceasta a fost dovedită prin hidroliza produsului de reacţie la 6-clor-3H-1,2,3-benzditiazol-2-oxid, care, la rîndul său, după tratare cu NaOH, monocloracetat de sodiu şi apoi prin acidulare la 60°C trece în 7-clor-3-ceto-2,3-dihidrobenz-1,4-tiazină (II).

Aceasta nu a dat depresiunea punctului mixt de topire cu aceeaşi substanţă obţinută, urmînd aceeaşi succesiune de reacţii, dacă se porneşte de la clorhidratul de anilină sau de la paracloranilină.

Contrar presupunerii lui R. Gompper şi colaboratorii [3], cercetările lui L. D. Huestis şi colaboratorii [4] au stabilit că în timpul reacţiei Herz la anilină are loc mai întîi clorurarea nucleară şi apoi ciclizarea, mecanismul intim al reacţiei nefiind încă lămurit.



Din rezultatele cercetărilor noastre reiese că în timpul reacţiei dintre monoclorura de sulf şi anilină (în condiţiile reacţiei Herz), respectiv β-fenilhidroxilamină, cupferonă, fenilhidrazină, *N*-sulfinilanilină [1] sau nitrozobenzen [2] trebuie să apară intermediar aceeaşi specie foarte reactivă (neidentificată pînă în prezent), care să ducă în final la formarea clorurii de 6-clor-1,3,2-benztiazationiu.

Partea experimentală

Într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent ascendent şi tub de clorură de calciu se introduc 30 ml monoclorură de sulf şi se adaugă, în porţiuni mici, un amestec de 10 g β-fenilhidroxilamină (fenilhidrazină sau o suspensie de cupferon) în 50 ml benzen anhidru. Reacţia este exotermă; amestecul de reacţie se închide la culoare şi începe degajarea de gaze. După adăugarea reactanţilor, amestecul de reacţie se încălzeşte 8—10 ore pe baia de apă, la 50—70°C, agitîndu-se din cînd în cînd pînă încetează degajarea de gaze. După răcire, amestecul de reacţie se diluează cu 100 ml benzen anhidru (sau benzină de extracţie) şi se filtrează pe pîlnia Büchner. Precipitatul se spală cu benzen, apoi se usucă la temperatura camerei. Din cantităţile indicate se obţin 7—11 g clorură de 6-clor-1,3,2-benztiazationiu brută (randamentul este mai mic în cazul cupferonei şi mai mare pentru β-fenilhidroxil-amină), care, fără o altă purificare, se hidrolizează cu apă chiar pe pîlnia Büchner. Din filtrat se depune 6-clor-3H-1,2,3-benzditiazol-2-oxidul sub formă de cristale violacee, p.t. = 106—107°C (descompunere.). Randamentul este de 10—20%. Din 1 g 6-clor-3H-1,2,3-benzditiazol-2-oxid se obţin, după prelucrare obişnuită [5, 6], 0,7—0,8g 7-clor-3-ceto-2,3-dihidrobenz-1,4-tiazină, p.t. = 206°C, după literatură [5]: 206°C.

Substanţa obţinută nu a dat depresiunea punctului mixt de topire cu acelaşi produs preparat prin alte metode.

1. Maior, O. şi Arsenescu, N. În: Anal. Univ. Buc., **14**, nr. 2, febr. 1965, p. 27.
2. Arsenescu, N. şi Maior, O. În: Rev. Chim., **17**, nr. 3, mart. 1966, p. 172.
3. Gompper, R., Buchner, H. şi Kast, H. În: Ann. Chem., **675**, 1964, p. 162.
4. Huestis, L. D., Walsh, M. L. şi Hahn, N. În: J. Org. Chem., **30**, nr. 8, 1965, p. 2 763.
5. Bezubeţ, M. K. şi Maistenko, V. I. În: J. Prikl. Him., **12**, 1939, p. 1 137.
6. Vasiliu, G., Maior, O. şi Arsenescu, N. În: Anal. Univ. Buc., **12**, 1963, p. 47.

Intrat la redacţie la 2/V/1966.

Institutul pedagogic — Piteşti şi Catedra de chimie organică — Universitatea Bucureşti

B. Calmanovici: Cu privire la spectrele de absorbţie UV ale O,O-dimetil-S-(N-metil-metilcarbamoil)-ditiofosfat şi O,O-dimetil-S-carbetoximetil-ditiofosfat

În prezenta lucrare s-au studiat unele aspecte legate de absorbţia în UV a compuşilor O,O-dimetil-S-(N-metil-metilcarbamoil)-ditiofosfat (notat în cele ce urmează MA) şi O,O-dimetil-S-carbetoximetil-ditiofosfat (notat în cele ce urmează ME), problemă despre care în literatura de specialitate există numai un număr redus de lucrări.

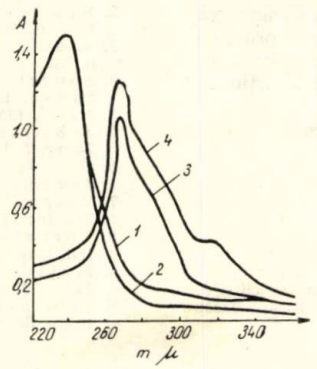


Fig. 1. Spectrele de absorbţie UV a două probe MA de purităţi diferite:
1 — proba I C_2H_5OH; *2* — proba II C_2H_5OH; *3* — proba I CCl_4; *4* — proba II CCl_4.

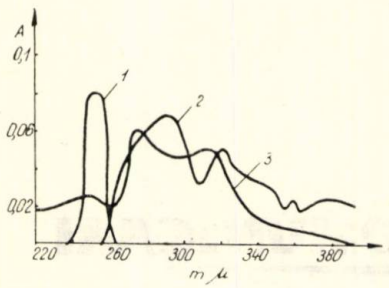


Fig. 2. Spectrele de absorbţie UV folosind fiecare dintre cele două probe drept martor:
1 — proba I martor C_2H_5OH; *2* — proba II martor C_2H_5OH; *3* — proba I martor CCl_4.

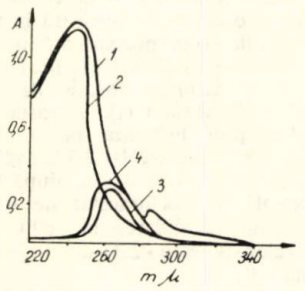


Fig. 3. Spectrele de absorbţie UV a două probe MA de purităţi diferite:
1 — proba A C_2H_5OH; *2* — proba B C_2H_5OH; *3* — proba A CCl_4; *4* — proba B CCl_4.

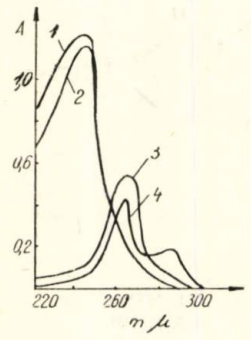


Fig. 4. Spectrele de absorbţie UV ale probei MA etalon şi ale probei C:
1 — proba MA etalon C_2H_5OH; *2* — proba C C_2H_5OH; *3* — proba MA etalon CCl_4; *4* — proba C CCl_4.

Spectrele de absorbţie au fost ridicate în doi dizolvanţi (C_2H_5OH şi CCl_4). S-a lucrat cu un spectrofotometru universal Zeiss, VSU-1, cu prismă de NaCl şi optică de cuarţ, adaptat pentru domeniul 220—400 mμ.

Pentru posibilitatea unei comparaţii, concentraţia probelor de MA a fost de 0,2% în toate soluţiile examinate. S-a urmărit stabilirea calitativă a purităţii probelor şi s-a încercat determinarea procentelor de ME conţinute în diverse probe de MA.

Determinarea purităţii unor probe de MA

1. Figura 1 prezintă spectrele de absorbţie UV a două probe de purităţi diferite: proba I mai pură, proba II mai puţin pură, folosind ca dizolvanţi şi martori C_2H_5OH şi CCl_4. Spectrele obţinute în CCl_4 pot fi mult mai uşor interpretate decît celelalte, ceea ce rezultă, de altfel, şi din figura 2, care reprezintă spectrele obţinute folosind fiecare dintre cele două probe drept martor.

2. Figura 3 prezintă spectrele altor două probe de MA de purităţi diferite: proba A mai pură, proba B impură, în aceiaşi dizolvanţi C_2H_5OH şi CCl_4. Din nou CCl_4 prezintă rezultate superioare la interpretarea spectrelor. De remarcat că în ambele cazuri λ_{max} apar deplasate în figura 3 faţă de figura 1. Din cele expuse rezultă că:

a) S-au putut efectua determinări asupra unor perechi de probe, punîndu-se în evidenţă impurităţile.

b) Dizolvantul CCl_4 este în toate cazurile superior lui C_2H_5OH.

c) Spectrele UV pot fi folosite pentru a urmări apariţia, menţinerea sau dispariţia unei anumite sau a mai multor impurităţi.

Întrucît simpla ridicare a spectrelor UV chiar în dizolvantul cel mai adecvat (CCl_4) nu poate arăta dacă proba I (fig. 1), de exemplu, este mai pură decît proba A (fig. 3) sau invers, s-a încercat determinarea purităţii unor probe prin compararea spectrelor respective ale probelor de analizat cu spectrul unei probe de MA foarte pur (obţinut printr-un mare număr de recristalizări şi controlat prin punctul său de topire). Rezultatele sînt descrise în figura 4 (dizolvanţi C_2H_5OH şi CCl_4). Pentru comparaţie, tot în figura 4 s-au prezentat spectrele în aceiaşi dizolvanţi ai unei alte probe de MA (proba C), care se poate constata că prezintă o impuritate. Tot pe bază de comparaţie se poate afirma că proba A (fig. 3) este foarte pură, spre deosebire de proba I (fig. 1).

Prin urmare, forma spectrelor de absorbţie UV ale unor probe, preferabil în CCl_4, dă indicaţii asupra gradului lor de puritate, precum şi asupra asemănărilor între unele impurităţi existente (proba C şi proba B, impuritatea de la 285 mμ în CCl_4).

Determinarea conţinutului de ME *în* MA

La prepararea MA după metoda folosită, în cazul probelor pe care le-am studiat, ME apare ca un intermediar.

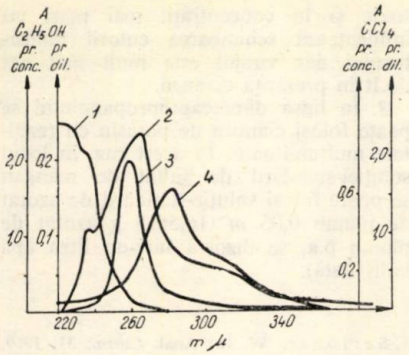


Fig. 5. Spectrele de absorbție UV ale unor probe de ME în C_2H_5OH și CCl_4 pentru concentrațiile de 2,5 și 40%:
1 — ME 2.5% C_2H_5OH; 2 — ME 40% C_2H_5OH; 3 — ME 2.5% CCl_4; 4 — ME 40% CCl_4.

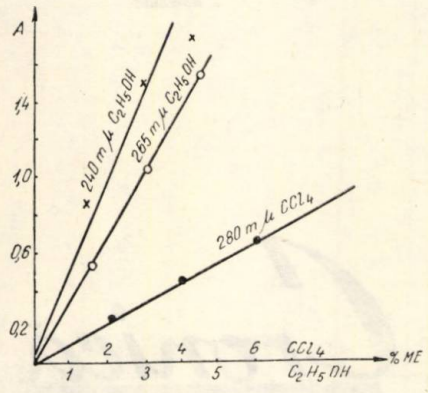


Fig. 6. Curbe de etalonare pentru ME.

Pentru determinarea conținutului de ME în MA s-au ridicat spectre de absorbție UV ale unor probe de ME în C_2H_5OH și CCl_4 pentru concentrațiile de 2,5 și 40% (fig. 5). Soluțiile în C_2H_5OH prezintă spectre mai greu interpretabile, în timp ce în soluție de CCl_4 ME prezintă o comportare aproape normală (λ_{max} apar mult mai puțin deplasate, funcție de concentrație).

Pentru a determina conținutul în ME al unor probe de MA, s-a efectuat o etalonare cu ajutorul MA foarte pur, în care s-au adăugat cantități variabile, cunoscute, de ME. Etalonarea a avut loc la lungimi de undă reprezentînd maximul de absorbție ale ME (sau imediat învecinate).

Rezultatele sînt prezentate în figura 6. Pentru calcul s-au luat în considerație numai acele lungimi de undă pentru care la diferite procente de ME în MA, punctele se așază liniar, iar între C_2H_5OH și CCl_4 s-a preferat ultimul dizolvant care întotdeauna a dus la rezultate mai concludente.

Tabela 1

Nr. crt.	Simbol probă	Conținut ME, %
1	I	6,7
2	II	8,5
3	A	1,0
4	B	1,1
5	C	1,4

În tabela 1 sînt prezentate conținuturile în ME ale probelor citate în figurile 1—4, la concentrația de 0,2%, în CCl_4, 280 mμ, cuva de 0,5 cm.

Se constată că primele probe apar mai impure decît ultimele trei, ceea ce a fost confirmat și de spectrele probelor comparate cu spectrul probei-etalon.

Verificarea s-a efectuat prin metoda adaosurilor, care a dat rezultate corespunzătoare.

Metoda spectrofotometrică descrisă în cele de mai sus dă rezultate în cazurile în care sînt urmărite impuritățile (gradul de puritate), și nu conținutul în MA al substanței.

A. Cormoș și O. Ivanciu: **Analiza complexometrică a unui amestec de oxizi de cadmiu, magneziu, mangan**

Pentru explicarea proprietăților magnetice ale oxizilor micști cu structură cristalină de tip spinelic, de forma $Cd_xMg_{1-x}Mn_2O_4$, este necesară cunoașterea compoziției chimice.

Analiza chimică a acestor oxizi micști, prin metode clasice, decurge greu, necesitînd timp mult pentru separări, precipitări și filtrări. Nici metoda aplicată de W. Scribner în determinarea amestecului de oxizi de magneziu, mangan, zinc [1] nu dă rezultate bune. Folosind soluția-tampon cu azotat de amoniu și făcînd retitrarea excesului de mangan cu complexon III nu se pot face titrările în cazul amestecului de oxizi de cadmiu, magneziu și mangan. Metoda propusă și experimentată dă posibilitatea de a executa rapid o analiză de oxizi micști de cadmiu, magneziu și mangan, cu erori de 0,10 mg sau mai mici.

În principiu, metoda constă în următoarele etape:

1. Determinarea sumei cationilor de cadmiu, magneziu, mangan prin titrare directă cu complexon III (etilendiaminotetraacetatul disodic), întrebuințînd negru eriocrom T ca indicator, la pH = 10.

2. Descompunerea selectivă a complexonatului de magneziu din amestecul de complexonați (de cadmiu, magneziu, mangan), întrebuințînd o fluorură solubilă [2]. Se formează fluorura de magneziu și complexonul III pus în libertate, echivalent magneziului, se titrează cu soluție-standard de sulfat de mangan, la pH = 10, întrebuințînd negru eriocrom T ca indicator. Cantitatea de soluție-standard de sulfat de mangan consumată este echivalentă cu complexonul III pus în libertate de fluorura de magneziu, adică cu complexonul III corespunzător cantității de magneziu din probă.

3. Descompunerea selectivă a complexonatului de cadmiu din amestecul de complexonați (de cadmiu, mangan), cu 2,3-dimercaptopropanol (Dimercaprol, Dicaptol, BAL = British Anti-Lewisit) [3]. Acest reactiv formează cu ionii de cadmiu un complex stabil, iar complexonul pus în libertate echivalent cantității de cadmiu din probă se titrează cu soluție-standard de sulfat de mangan la pH = 10, întrebuințînd negru eriocrom T ca indicator.

Partea experimentală

Reactivii întrebuințați

— Soluție de complexon III 0,05 *m* (18,6125 g sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic p.a. se dizolvă într-un litru de apă bidistilată).

— Soluție-standard de sulfat de mangan 0,05 *m* (11,1525 g $MnSO_4.4H_2O$ p.a. se dizolvă într-un litru de apă bidistilată, adăugîndu-se în prealabil cîteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină, pentru a împiedica oxidarea manganului ; titrul se stabilește cu complexon III 0,05 *M*).

— Acid clorhidric p.a.

— Fluorură de amoniu p.a.

— Indicator negru eriocrom T (se mojarează fin 0,5 g negru eriocrom T cu 100 g NaCl p.a.).

— Clorhidrat de hidroxilamină.

— Soluție-tampon pH = 10 (la 10,8 g clorură de amoniu se adaugă 70 ml amoniac 25% și se completează cu apă bidistilată la 200 ml).

— 2,3-Dimercaptopropanol.

Modul de lucru

Circa 0,100 g exact cîntărită de probă fin mojarată (care să nu conțină mai mult de 50 mg Cd, 50 mg Mg și 50 mg Mn) se dezagregă cu acid clorhidric, se evaporă pînă aproape de sec și se reia cu apă. Dacă soluția este prea acidă, se neutralizează cu amoniac diluat. Se adaugă cîteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină (pentru a împiedica oxidarea manganului) și 3 ml soluție-tampon (pH = 10), se încălzește la 40°C și se titrează suma cationilor Cd^{2+}, Mg^{2+} și Mn^{2+} cu o soluție de complexon III 0,05 *m*, în prezență de negru eriocrom T, pînă la virarea culorii de la roșu la albastru (*n* ml). Se adaugă fluorură de amoniu (circa 2 g), se agită un minut și se titrează complexonul III pus în libertate — echivalent magneziului — cu soluție-standard de sulfat de mangan, în prezență de negru eriocrom T, pînă la virarea culorii de la albastru la roșu (n_1 ml). Apoi, se adaugă cîteva picături de soluție de 2,3 -dimercaptopropanol și se titrează încet complexonul III pus în libertate, echivalent cadmiului, cu soluție-standard de sulfat de mangan, în prezență de negru eriocrom T, de la albastru la roșu (n_2 ml). 2,3-Dimercaptopropanolul formează cu ionii de cadmiu un complex incolor ,solubil în amoniac.

1 ml soluție de complexon III 0,05 *m* corespunde la: 5,6205 mg Cd, 1,2160 mg Mg și 2,7470 mg Mn.

$$\% \text{ Cd} = \frac{5{,}6205 \cdot Fn_2}{g} 100$$

$$\% \text{ Mg} = \frac{1{,}2160\ Fn_1}{g} 100$$

$$\% \text{ Mn} = \frac{2{,}7470\ A}{g} 100$$

unde:

g este cantitatea de probă pentru analiză, mg;

Fn_1 — cantitatea de complexon III 0,05 m corespunzătoare magneziului, ml (F fiind factorul soluției-standard de sulfat de magneziu 0,05 m);

Fn_2 — cantitatea de complexon III 0,05 m corespunzătoare cadmiului, ml;

A = $n - (Fn_1 + Fn_2)$ — cantitatea de complexon III 0,05 m corespunzătoare manganului.

Metoda a fost verificată pe un amestec de soluții-etalon de acetați de cadmiu, magneziu și mangan. Rezultatele sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

REZULTATE OBȚINUTE LA DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A UNEI PROBE DE AMESTEC DE $Cd^{2+} + Mg^{2+} + Mn^{2+}$

Cationul	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea găsită, mg	Eroarea, mg
Mg	10,210	10,160	—0,05
	15,860	15,800	—0,06
Cd	25,040	25,070	+0,03
	28,560	28,520	—0,04
Mn	22,960	22,980	+0,02
	20,750	20,660	—0,09

Concluzii

1. Metoda propusă este ușor de executat, rapidă și exactă.

2. Folosirea 2,3-dimercaptopropanolului pentru mascarea cadmiului prezintă următoarele avantaje, în comparație cu cianura de potasiu: reactivul nu este toxic și în concentrații mai mari nu influențează schimbarea culorii indicatorului, iar virajul este mult mai net decît în prezența cianurii.

3. În lipsa dimercaptopropanolului se poate folosi cianura de potasiu cu rezultate mulțumitoare. În acest caz, în locul soluției-standard de sulfat de mangan se poate folosi soluție-standard de azotat de plumb 0,05 m (16,5615 g azotat de plumb p.a. se dizolvă într-un litru apă bidistilată).

1. Scribner, W. În: Anal. Chem., **31**, 1959, p. 273.
2. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische titration. Ed. 2, Gerhart Jander, Verlag, **45**, Berlin—Charlottenburg, 1956, p. 50.
3. IBID, p. 49.

Laboratorul de chimie al Institutului de fizică al Academiei Republicii Socialiste România

Cronică

Sărbătorirea centenarului introducerii sistemului metric în România

Anul acesta se împlinesc 100 de ani de la introducerea prin lege a aplicării obligatorii a sistemului metric în țara noastră. Pentru poporul nostru, introducerea și folosirea timp de un secol a sistemului metric prezintă o importanță deosebită din punct de vedere istoric, politic, economic și științific.

Documentul prin care a fost legiferat sistemul metric la noi în țară este Decretul lui Alexandru Ioan Cuza din 1864, prin care se hotărește obligativitatea aplicării sistemului metric începînd de la 1 ianuarie 1866, adică cu 11 ani înaintea Convenției Metrului din 1875, considerată ca cea mai veche convenție internațională cu caracter tehnico-științific.

Caracterul progresist al acestei măsuri legale adoptate acum 100 de ani este demonstrat de faptul că astăzi, datorită efectelor sale pozitive în știință, tehnică și economie, sistemul metric este adoptat de marea majoritate a țărilor lumii ca sistem internațional.

Introducerea sistemului metric în țara noastră a avut loc în perioada imediat următoare formării statului român modern, prin unirea Principatelor Române, o dată cu promulgarea legii agrare și noua lege a instrucțiunii, măsuri corespunzătoare etapei istorice respective de dezvoltare, precum și cerințelor pieții interne unice și învățămîntului tehnic.

Oameni de știință de seamă, ca Ion Ghica, Ștefan Hepites și alții, au adus un aport deosebit la progresul sistemului metric în țara noastră.

O dată cu cucerirea puterii politice de către clasa muncitoare după 23 August 1944, tehnica măsurării și legislația metrologică au cunoscut o dezvoltare continuă, dovedindu-se factori activi în asigurarea calității producției, în dezvoltarea cercetării științifice și în perfecționarea și consolidarea sistemului metric. Înfăturirea principalelor reforme economice și îndeosebi naționalizarea mijloacelor de producție au determinat dezvoltarea tuturor ramurilor economiei noastre și în consecință extinderea activității metrologice în industrie, sănătate, protecția muncii, agricultură, cercetare științifică etc.

Sărbătorirea centenarului introducerii sistemului metric în România, care va avea loc între 12 și 16 septembrie 1966, va prilejui o serie de manifestări, dintre care:

1. O ședință festivă, cu tema « 100 de ani de la introducerea sistemului metric în România», la care vor participa oameni de știință și specialiști în probleme metrologice din țară și străinătate, lucrători în domeniul metrologiei din uzine, proiectanți și constructori de mijloace de măsurare.

2. O sesiune de comunicări științifice în cadrul căreia se vor prezenta, de către specialiști din țară și străinătate, probleme noi referitoare la realizarea de etaloane, metode noi de etalonare, verificare și măsurare, tendințe în construcția aparatelor de măsurat și probleme teoretice ale metrologiei. Lucrările se vor desfășura pe patru secții, și anume:

— metrologia generală și metode și aparate pentru măsurarea mărimilor analitice și de material (concentrație, viscozitate, pH, umiditate etc.);

— metode și aparate pentru măsurarea mărimilor mecanice (mărimi geometrice, masă, forță, capacitate, presiune, debit, timp etc.);

— metode și aparate pentru măsurarea mărimilor electromagnetice (mărimi electrice în curent continuu, curent alternativ de joasă și înaltă frecvență, măsurări radiotehnice, magnetometrie etc.);

— metode și aparate pentru măsurarea mărimilor termice, fotometrice și radiometrice (temperatură, cantitate de căldură, intensitate și flux luminos, activitate, doză de radiații etc.).

3. O expoziție de mijloace de măsurare construite în țară.

Toate aceste manifestări vor contribui la o informare multilaterală a oamenilor de știință, muncitorilor și tehnicienilor din țara noastră despre aportul adus de sistemul metric în general, precum și asupra celor mai noi probleme în domeniul metrologiei științifice.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Cinetica flotării: impurificarea spumei prin ganga minerală. În legătură cu derivarea unor expresii matematice necesare pentru optimizarea operaţiei unor sisteme simple de flotaţie, a fost necesară analizarea, din punct de vedere cinectic, a datelor obţinute cu privire la materialul rezidual (ganga). Se arată că impurificarea spumei într-un sistem de flotaţie cu două componente are loc conform relaţiei: [ganga liberă în spumă] ∞ [ganga liberă în pulpă]. Pe baza teoriei unei antrenări mecanice în cazul unui sistem de flotaţie simplu, format din două componente, se dă un model fizic pentru recuperarea gangăi din spumă, care explică adecvat observaţiile făcute.
La sisteme de flotaţie mai complexe, cum ar fi sistemul de flotaţie a cărbunilor, impurificarea este mai mare decît cea prevăzută de teoria simplă a antrenării. Ea poate fi exprimată cu ajutorul unei relaţii empirice, în care intervin şi alţi factori decît cei care intră în relaţia ce exprimă impurificarea spumei prin gangă la un sistem de flotaţie bicomponent.
Jowett, A. Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 5, mai 1966, p. 330—333.

Cinetica condensării eterogene la răcire adiabatică. Pe baza ecuaţiei cinetice pentru funcţia de distribuţie a picăturilor în raport cu dimensiunile, a fost elaborată o schemă generalizată, care descrie cinetica condensării eterogene. Spectrul asimptotic al picăturilor ce se formează este apropiat de cel monodispers. Pe baza relaţiilor stabilite se discută cîteva spectre simple (monodispers, rectangular) ale nucleelor de condensare.
Buikov, M. V. Kolloidn. J., **27**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 184—190.

Studiul intensităţii schimbului de căldură la vaporizarea unor lichide organice în recipient şi tuburi. Sînt descrise procesele care au loc pe o suprafaţă încălzită în timpul vaporizării, mecanismul procesului de schimb de căldură la fierberea într-un recipient, precum şi influenţa diferiţilor factori asupra intensităţii schimbului de căldură la fierberea în recipient.
Întrucît în ultimul timp în industria chimică sînt folosite din ce în ce mai mult, ca agenţi de transfer termic, lichide organice cu puncte de fierbere înalte, a fost studiat transferul termic la fierberea cu bule, într-un recipient, a difenilului, monoizopropildifenilului şi benzenului, pe partea exterioară a unor tuburi orizontale de oţel, încălzite electric. Pe baza rezultatelor obţinute s-a stabilit o relaţie nedimensională pentru calcularea coeficientului de transfer de căldură la fierberea în recipient.
În continuare se discută fierberea în tuburi la convecţie forţată.
Nitschke, K. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 4, apr. 1966, p. 223—229.

Prăjirea unor pirite foarte sărace într-un reactor cu pat fluidizat în două etape. În scopul stabilirii unei tehnici economice de tratare a unor minereuri sulfurice sărace, se face o comparaţie între diferite metode de prăjire. Pe baza balanţelor de materiale şi de căldură calculate în cazul prăjirii minereurilor cu aer îmbogăţit cu oxigen sau cu aer preîncălzit, precum şi a prăjirii minereurilor într-un reactor cu pat fluidizat în două etape, a rezultat că această din urmă tehnică este cea mai economică în cazul unor sulfuri cu conţinut foarte mic de sulf.
Tehnologia unei prăjiri prin fluidizare în două etape a fost experimentată într-un reactor pe scară-pilot. Rezultatele experimentale au confirmat valorile obţinute prin calcul, arătînd că metoda în două etape de prăjire fluidizată oferă posibilitatea unei prăjiri economice a unor pirite foarte sărace. La un conţinut-limită de sulf de circa 9%, temperatura de prăjire este de circa 700°C.
Musil, L. Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 5, mai 1966, p. 321—323.

Precipitarea electrostatică. Precipitarea electrostatică dă rezultate bune în procesele de separare a prafurilor fine, aflate la temperaturi ridicate şi dispersate într-un volum mare de gaze. Se analizează procesul din punctul de vedere al datelor necesare pentru proiectare şi al eficienţei în aplicare industrială.
Singhal, R. K. şi Chandan, J. S. Mining Magaz., nr. 3, mart. 1966, p. 170—177.

Randamentul instalaţiilor moderne pentru cristalizarea sărurilor anorganice. Pe baza unei serii de date experimentale originale şi a unor date de literatură au fost stabilite caracteristicile unor procese şi aparate moderne folosite pentru cristalizarea sărurilor anorganice. Se dau schemele de principiu ale unor cristalizatoare industriale şi se face un studiu comparativ între productivităţile acestora şi dimensiunile medii ale cristalelor obţinute.
Synowiec, J. Przemysl Chem., **45**, nr. 3, mart. 1966, p. 155—158.

Un aparat de distilare pentru obţinerea apei de înaltă puritate. Se dă schema unui aparat pentru obţinerea apei de înaltă puritate, format dintr-o coloană cu cationit puternic acid, urmată de trei coloane de distilare din cuarţ.
Instalaţia de laborator are o productivitate de circa 0,3 l/h şi produce apă cu un conţinut maxim de impurităţi de 10^{-7} moli/l.
Ettel, V. şi Vepřek-Šiška, J. Chem. Listy, **60**, nr. 3, mart. 1966, p. 340—342.

Calorimetru pentru măsurarea căldurii de amestecare a lichidelor. Se descrie un calorimetru de construcţie specială, permiţînd măsurarea căldurii de amestecare a parafinelor, la temperaturi între 0 şi 70°C şi pe cantităţi de 0,5—2 g.
Faza de vapori este înlocuită în întregime cu mercur.
Aparatul permite evaluarea de efecte termice de ordinul a 0,0005 joule, ceea ce corespunde unor diferenţe de temperatură la 10^{-4} grade. Se măsoară căldura de amestecare a hexanului cu hexadecanul la 20°C, apreciată la 127, 66 joule/mol.
Fernandez Garcia, J. G. şi Boissonnas, C. G. Helv. Chim. Acta, **49**, nr. 2, febr. 1966, p. 854—858.

Relativ la metodele de determinare a rezistenţei specifice a precipitatelor în timpul filtrării. Se analizează diferite metode propuse pentru determinarea rezistenţei specifice a precipitatelor în timpul filtrării, în vederea stabilirii parametrilor pentru proiectarea filtrelor. Se arată că metoda bazată pe determinarea rezistenţei unui strat de material ce se filtrează de înălţimi crescătoare este mai avantajoasă decît metoda bazată pe folosirea stratului de înălţime constantă. Se dau o serie de date experimentale.
Jujikov, V. A. Him. Maşinostr., nr. 3, mart. 1966, p. 29—31.

Studii de separări prin membrane cu unii alchilfenoli polioxietilaţi în soluţie apoasă
Sourirajan, A. şi Sirianni, A. F. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 5, nr. 1, mart. 1966, p. 30—33.

Realizări recente în domeniul extracţiei lichid-lichid
Ellis, S. R. M. şi Vatteris, R. L. Chem. Ind. (London), nr. 11, mart. 1966, p. 442—445.

Aplicarea metodelor statistice de optimizare la o reacţie necatalitică eterogenă
Hoffmann, G., With, H. şi Flock, W. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 4, apr. 1966, p. 207—211.

CHIMIE FIZICĂ

Absorbţia ciclohexanului şi benzenului pe amestecuri de hidroxizi şi oxizi de magneziu şi aluminiu. La şapte hidroxizi de magneziu şi aluminiu preparaţi au fost studiate (cu ajutorul metodelor de analiză termodiferenţială, termogravimetrică, roentgenografică) modificările de structură şi fază care au loc în timpul dehidrogenării lor. De asemenea s-au măsurat izotermele de adsorbţie ale ciclohexanului şi benzenului pe amestecurile de hidroxizi şi produsele lor de deshidratare. Rezultatele calculării suprafeţei specifice cu ajutorul ecuaţiei BET (Brunauer, Emmet, Teller) sînt în bună concordanţă în cazul celor doi agenţi de adsorbţie. Se constată că suprafaţa specifică creşte o dată cu mărirea temperaturii de deshidratare, atingînd un maxim pentru 500—600°C, după care descreşte, la mărirea temperaturii. Această comportare se atribuie unor procese de descompunere, recristalizare şi sinterizare ale oxizilor cristalini. Schimbarea raportului molar al oxizilor amestecaţi, precum şi a metodei de preparare nu modifică suprafaţa specifică.

Razouk, R. I., Nashed, Sh. şi Antonious, F. N. Can. J. Chem., **44**, nr. 8, apr. 1966, p. 877—883.

Adsorbţia eterogenă a bioxidului de carbon pe suprafaţa nichelului studiată prin metoda desorbţiei cu izotopi. În legătură cu diferitele păreri emise asupra eterogenităţii puterii adsorbtive pe suprafaţa nichelului, s-au efectuat cercetări în vederea obţinerii unor cunoştinţe referitoare la echilibrul fizic al bioxidului de carbon adsorbit şi lămuririi stării adsorbite. Cu ajutorul unei tehnici descrise s-a studiat eterogenitatea adsorbtivă a suprafeţei nichelului la —78°C şi 0°C, folosindu-se bioxizii de carbon marcaţi: $C^{18}O_2$ şi $^{13}CO_2$. Rezultatele obţinute au dus la concluzia că din suprafaţa totală a nichelului 20—30% poate adsorbi puternic bioxidul de carbon la temperaturi între —70 şi 300°C. Această proporţie se menţine chiar cînd se variază timpul de desorbţie după introducerea unui al doilea gaz.

Kobayashi, Y. şi Hirota, K. Bull. Soc. Chem. Japan, **39**, nr. 3, mart. 1966, p. 453—456.

Termodinamica adsorbţiei de schimb. 4. Capacităţi calorice şi călduri molare aparente în sistemul schimbători de ioni — apă. Se descrie un calorimetru adiabatic cu ajutorul căruia se determină capacităţile calorice ale unui schimbător de ioni cu grupe carboxil, la diferite conţinuturi în apă.
În curbele de capacitate calorică molară parţială ale apei se pun în evidenţă, funcţie de conţinutul în apă al schimbătorului, zone de variaţie, indicînd că la forma H^+ a schimbătorului hidratarea are loc în special la grupa ancorată, şi nu la contraion.

Gärtner, K. şi Fuchs, H. Z. Phys. Chem. (Leipzig), **231**, nr. 1/2, febr. 1966, p. 12—20.

Spectrul de adsorbţie al hidrazobenzenului. S-a măsurat cu precizie spectrul hidrazobenzenului în etanol 95% în domeniul 210—330 μm. El prezintă două benzi de absorbţie la 246 şi 290 μm. Prima bandă este atribuită unui transfer de sarcină, iar a doua, unei tranziţii benzenoide. Rezolvarea grafică a spectrului în benzi componente pune în evidenţă existenţa unei a treia benzi, sub cele două mai intense, atribuită unei tranziţii ($n \rightarrow \pi^*$).

Tosi, C. Spectrochim. Acta, **22**, nr. 3, mart. 1966, p. 399—402.

Cercetarea difuziunii superficiale a *n*-butanului pe un catalizator de platină-alumină. Cercetîndu-se difuziunea pe un catalizator de platină-alumină a diferitelor gaze, s-a constatat că în cazul unor gaze neadsorbabile, cum sînt hidrogenul şi azotul, difuziunea are loc conform legilor lui Fick şi Knudsen. În cazul *n*-butanului, care este un gaz adsorbabil, difuziunea nu mai urmează însă legea lui Fick şi nici legea lui Babbitt-Gilliland, între care există o asemănare formală. A fost dedusă o altă relaţie pentru difuziunea superficială, care este în bună concordanţă cu valorile măsurate pe sistemul *n*-butan — platină-alumină.

Gelbin, D. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 4, apr. 1966, p. 200—206.

Mecanismele posibile de disipare a energiei. Se emite ipoteza că multe molecule monoatomice se pot izomeriza sub acţiunea luminii pentru intervale de timp mai lungi sau mai scurte. Formarea acestor izomeri, pornind de la starea iniţială a moleculelor, este puternic endotermică; în schimb, pentru formarea izomerilor din stare excitată trebuie transformate în energie oscilantă doar cantităţi mici de energie de excitare electronică. Se dau o serie de exemple.

Noyes, W. A. şi Philipps, D. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **11**, nr. 2, 1966, p. 141—146.

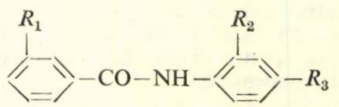
Spectrele şi structura radicalilor liberi triatomici. Pe baza cercetărilor spectroscopice se caracterizează o serie de radicali liberi triatomici, ca C_3, CCN, CNC, NCN, NCO, N_3, BO_2 ş.a. S-a stabilit participarea la reacţii a unor radicali liberi necunoscuţi anterior, printre care se numără C_3, NCN şi BO_2. Au fost identificaţi noi radicali liberi, care nu conţin hidrogen: SiC_2, NCS şi SiF_2.

Herzberg, G. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **11**, nr. 2, 1966, p. 146—153.

Cercetarea fizico-chimică a halogenurilor de titan. I. Parametrii transformărilor de fază ale tetraclorurii de titan. Tensiunea de vapori a tetraclorurii de titan solide în intervalul —60 . . . —23°C este descrisă de ecuaţia $\lg p = 9{,}639 - 2453/T$, în care p este tensiunea de vapori, în mm col. Hg, şi T — temperatura absolută, în °K. Căldura de sublimare a tetraclorurii de titan este de 59,15 cal/g. În domeniul —23 . . . +136°C, ecuaţia tensiunii de vapori este $\lg p = 7{,}6825 - 1964/T$, căldura de vaporizare fiind 47,35 cal/g.
Temperatura normală de fierbere a $TiCl_4$ este de 135,9°C; punctul triplu este —23,22°C. Căldura de topire este de 11,80 cal/g, iar variaţia entropiei de topire de 8,958 cal/mol. grd.

Lucinski, G. P. J. Fiz. Him., **40**, nr. 3, mart. 1966, p. 593—598.

Măsurători de spectroscopie în infraroşu a *N*-fenilbenzamidelor substituite. Se descriu spectrele în infraroşu în fază solidă şi în soluţie în domeniul 4 000—650 cm^{-1} ale unor *N*-fenilbenzamide substituite:



în care $R_1 = H, Cl$, $R_2 = H, Cl$ şi $R_3 = H, NO_2$, discutîndu-se influenţa substituenţilor asupra formării de legături de hidrogen în fază solidă. Prezenţa unei grupe nitro în poziţia 4′ (R_3) şi a unui atom de clor în poziţia 2′ (R_2) sau 3 (R_1) ecranează gruparea amidică, împiedicînd asocierea.

Geiger, W. Spectrochim. Acta, **22**, nr. 3, mart. 1966, p. 495—499.

Ciclul benzenic ca cromofor optic activ

Verbit, L., Mitsui, S. şi Senda, Y. Tetrahedron, **22**, nr. 3, mart. 1966, p. 753—760.

Soluţii a trei hidrocarburi în metan lichid

Davenport, A. J., Rowlinson, J. S. şi Saville, G. Trans. Faraday Soc., **62**, nr. 2, febr. 1966, p. 322—327.

Spectrele de vibraţie ale izomerilor de rotaţie ai clorurii de metalil

Pentin, I. A. şi Morozov, E. V. Optika Spektroskopiia, **20**, nr. 4, apr. 1966, p. 637—643.

Termodinamica reacţiilor chimice care au loc în cazul saturării suprafeţelor metalelor cu unele elemente

Veselaia, G. N., Dubinin, G. N., Ruzinov, L. P. şi Starobina, T. M. Neorgan. Materiali, 2, nr. 3, mart. 1966, p. 413—417.

CINETICĂ

Reacţiile în soluţie ale radicalilor alchilici substituiţi. I. Introducere. Cinetica formală a descompunerii peroxizilor în amestecuri de dizolvanţi. Se deduc ecuaţii de viteză pentru formarea produselor de recombinare a doi radicali diferiţi rezultaţi în timpul descompunerii peroxizilor în amestecuri binare de dizolvanţi prin extragerea de hidrogen

de la dizolvanţi. Ecuaţiile permit determinarea valorii raportului constantelor de viteză:

$$\Phi = \frac{k_{12}}{2(k_{11}k_{22})^{1/2}}$$

pentru reacţiile de combinare asimetrică (încrucişată) şi simetrică şi calcularea constantelor de viteză ale reacţiilor de transfer de hidrogen ale acestor radicali cu dizolvanţii.

Schwetlick, K. Tetrahedron, **22**, nr. 3, mart. 1966, p. 785—792.

Ecuaţiile cinetice ale alchilării toluenului cu etilenă la presiune atmosferică pe catalizatori de alumosilicaţi

Pancenkov, G. M., Kolesnikov, I. M. şi Morozov, E. A. J. Fiz. Him., **40**, nr. 3, mart. 1966, p. 526—530.

Cinetica formării acidului peroxicromic albastru în soluţii apoase

Moore, P., Kettle, S. F. A. şi Wilkins, R. G. Inorg. Chem., 5, nr. 3. mart. 1966, p. 466—467.

Influenţa temperaturii asupra constantei de viteză a reacţiei de sinteză a tioureei din $CaCN_2$ şi $(NH_4)_2S$

Ganz, S. N. şi Revizin, I. G. J. Prikl. Him., **39**, nr. 4, apr. 1966, p. 937—939.

CATALIZĂ

Reacţiile catalitice care au loc pe site moleculare ce conţin nichel. Proprietăţile catalitice ale sitelor moleculare, după ce acestea au fost supuse unui schimb de ioni cu diferite metale, prezintă un deosebit interes pentru cataliza eterogenă. Supunînd unui astfel de schimb de ioni două site moleculare de tip Na*X* şi Na*A* într-o coloană peste care s-a trecut o soluţie de $Ni(NO_3)_2$ 0,2 *N* s-a obţinut o sită moleculară de tip *A* cu un conţinut de 4,3% Ni şi de tipul *X* cu un conţinut de 6,2% Ni. După o reducere prealabilă cu hidrogen la 400°C, timp de 2 ore, aceste site moleculare s-au caracterizat printr-o deosebită activitate catalitică în reacţiile de dehidrogenare, deshidratare şi hidrocracare. Activitatea catalizatorului de tipul NiNa*X* este mai bună decît cea a catalizatorului NiNa*A*, ambii arătînd aceeaşi selectivitate avansată. Dehidrogenării catalitice cu aceste site moleculare modificate a fost supus ciclohexanul, reacţiei de deshidratare o serie de alcooli alifatici şi ciclohexanolul, iar reacţiei de hidrocracare cumenul. În acest ultim caz se obţine benzen cu un randament de 42%; în ceea ce priveşte reacţia de deshidratare a alcoolilor, aceasta este însoţită de cea de izomerizare a olefinelor obţinute.

Pencev, V. J. şi Koleva, M. M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart., 1966, p. 580—582.

Sinteze organice cu ajutorul compuşilor metalelor nobile. XXIV. Carbonilarea alcoolului propargilic şi a clorurii de propargil catalizată de paladiu. Catalizatorii de paladiu pe carbon carbonilează la 100°C şi 100 kg/cm² oxid de carbon, compuşi de tipul alcoolului propargilic (cu formare de 63% itaconat de metil, 10% aconitat de metil şi mici cantităţi de 2-metoximetilacrilat de metil) şi clorurii de propargil (itaconat de metil 66% şi mici cantităţi de 3-clor-3-butenoat de metil). Compuşii substituiţi reacţionează la fel; pentru catalizatorii de paladiu, spre deosebire de cei de fier, nichel, cobalt, este caracteristică dicarbonilarea.

Tsuji, J. şi Nogi, T. Tetrahedron Letters, nr. 16, apr. 1966, p. 1 801—1 804.

Sinteze organice prin intermediul unor compuşi ai metalelor nobile. XXII. Carbonilarea difenilacetilenei catalizată de paladiu. În continuarea studiilor din seria carbonilării catalitice a olefinelor în prezenţă de clorură de paladiu, s-a obţinut un produs cu totul neaşteptat în cazul difenilacetilenei, şi anume α, β-difenil-γ-crotonlactona, şi cantităţi mici de difenilmaleat. Reacţia decurge în acest sens în mediu de etanol, la un adaos de cel puţin 10% HCl şi o presiune de CO de 100 atm. În cazul unor concentraţii mai mici de HCl, randamentul în produs de dicarbonilare scade şi apar în schimb cantităţi mici de etil-2,3-difenilacrilat. Această influenţă a acidului clorhidric asupra gradului de dicarbonilare s-a observat şi cu alţi compuşi acetilenici. Structura noii lactone astfel obţinute a fost determinată prin spectroscopie IR, UV şi RMN, ca şi printr-o serie de transformări chimice. Astfel, prin hidrogenare în prezenţă de paladiu pe cărbune s-a obţinut *cis*-difenil-γ-butirolactona, care, tratată cu etoxid de sodiu, se transformă în translactona respectivă, iar redusă cu hidrura de litiu şi aluminiu dă *meso*-2,3-difenil-1,4-butandiol; reducerea difenilcrotonlactonei cu hidrura de litiu şi aluminiu dă *cis*-2,3-difenil-2-buten-1,4-diolul.
În cazul cînd reacţia are loc în mediu de benzen saturat cu acid clorhidric nu se observă carbonilare, unicul produs al acestei reacţii fiind hexafenilbenzenul.

Tsuj, J. şi Nogi, T. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 6, mart. 1966, p. 1 289—1 292.

Catalizatori oxidici micşti pentru oxidarea propilenei. Activitatea amestecurilor de oxizi de bismut, molibden, staniu şi antimoniu descreşte în reacţia de oxidare a propilenei în seria:

$$Bi:Mo = 1:1 > Sn:Mo = 9:1 > SnO_2 > Bi:Sn = 1:1 > Bi_2O_3,\ Sn:Sb = 9:1,\ Bi:Sb = 3:1 > Mo:Sb = 0{,}54:1 > MoO_3 > Bi:Sb = 0{,}33:1 > Sb_2O_4.$$

Selectivitatea oxidării la produse nesaturate scade în ordinea:

$$Bi:Mo = 1:1,\ Sn:Sb = 9:1 > MoO_3,\ Mo:Sb = 0{,}54:1,\ Sb_2O_4,\ Bi:Sb = 0{,}33:1 > Sn:Mo = 9:1 > SnO_2 > Bi:Sn = 1:1 > Bi:Sb = 3:1,\ Bi_2O_3.$$

Pe catalizatori de MoO_3, Sb_2O_4, SnO_2 şi amestecuri de oxizi de staniu-antimoniu şi antimoniu-molibden, principalul produs de oxidare este acroleina. Pe catalizatori de staniu-molibden apare şi acid acrilic.

Lazukin, V. I., Belousov, V. M. şi Rubanik, M. I Ukr. Him. J., **32**, nr. 3, mart. 1966, p. 231—238.

Hidrogenarea olefinelor. 3. Reacţia etilenei şi propilenei cu deuteriu pe paladiu şi rodiu pe suport de alumină. Se studiază reacţiile $C_2H_4 + D_2$ pe Pd/Al_2O_3 ($-36 \cdots 67$°C) şi pe Rh/Al_2O_3 ($-18 \cdots 110$°C) şi $C_3H_6 + D_2$ pe Pd/Al_2O_3 (19°C) şi Rh/Al_2O_3 (88°C). La raportul iniţial D_2/olefină egal cu unitatea, valoarea iniţială a raportului deuteroolefine/parafine este 0,8 pentru deuterarea etilenei pe Pd la −16°C şi 2,7 pentru deuterarea ei pe rodiu la 76°C; raportul scade cu creşterea raportului D_2/olefină şi creşte cu ridicarea temperaturii. Pe paladiu, se formează etani cu circa 1 atom D şi nu apare HD; pe rodiu, etanii conţin 1,5 atomi D, şi HD se formează în cantitate considerabilă. Reacţiile propilenei decurg asemănător. Se propune un mecanism de reacţie, cu transfer direct de atomi între radicalii etil şi etilenă pe paladiu.

Bond, G. C., Philipson, J. J., Wells, P. B. şi Winterbottom, J. M. Trans. Faraday Soc., **62**, nr. 2, febr. 1966, p. 443—454.

Activitatea catalitică a cationiţilor în reacţia de alchilare. În reacţia de alchilare a fenolilor cu monoolefine în prezenţa cationiţilor se formează în special monoalchilfenoli. Datorită mobilităţii mai reduse a protonilor, reacţia decurge în special în interiorul granulelor de schimbător gonflat cu reactanţi şi produse de reacţie, la concentraţii determinate nu de raportul iniţial de reactanţi, ci de capacitatea de absorbţie, mai mare în general pentru fenoli decît pentru olefine, şi ducînd ca atare în special la monoalchilfenoli. În cazul dezagregării granulelor de catalizator, se obţin dialchilfenoli.

Tvetkov, O. N., Korenev, K. D. şi Dmitriev, S. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **167**, nr. 1, febr. 1966, p. 115—118.

Studiul roentgenospectroscopic al unui catalizator de hidrogenare de nichel. Folosindu-se liniile K_1 excitate secundar ale nichelului, se poate doza cantitativ nichelul metalic alături de oxidul de nichel într-un catalizator de hidrogenare (70% NiO şi 30% Al_2O_3, preparat prin precipitarea simultană a hidroxizilor şi reducere în curent de hidrogen), folosit la hidrogenarea fenolului. Din creşterea lărgimii benzii K_1 a Ni cu creşterea concentraţiei suportului, se deduce existenţa unei interacţiuni sinergistice între Al_2O_3 şi NiO.

Meisel, A. şi Köstler, D. Z. Phys. Chem. (Leipzig), **231**, nr. 1/2, febr. 1966, p. 99—108.

Proprietăţile triclorurii de titan activate prin măcinare uscată. Activitatea catalitică a triclorurii de titan folosite în polimerizare poate fi mărită considerabil prin măcinare uscată. Cercetîndu-se polimerizarea propilenei în prezenţă de α-$TiCl_3$, activată prin măcinare uscată într-o moară cu bile, timp de o oră, s-a constatat că aceasta diferă neesenţial de polimerizarea efectuată cu α-$TiCl_3$ activată prin măcinare în mediu de *n*-heptan. Caracteristicile polimerului obţinut în prezenţă de α-$TiCl_3$ măcinată uscat sînt foarte bune, procedeul putînd fi transpus în tehnologie.

Spousta, E., Nahlikova, D. şi Holasova, J. Chem. Průmysl, **16**, (41), nr. 4, apr. 1966, p. 214—218.

Studiul structurii electronice a unor solide cu activitate catalitică. I. Modificarea structurii benzii de energie a unor cristale infinitezimale de Ni cauzată de schimbarea temperaturii

Ladik, J. şi Biczó, G. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 47/3, 1966, p. 263—271.

Structura internă a catalizatorilor poroşi şi constanta cinetică efectivă

Paratella, A. şi Guarise, G. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 4, apr. 1966, p. 356—361.

CHIMIE ANORGANICĂ

Schimbările de stare şi variaţia solubilităţii bioxidului de germaniu în soluţii apoase de amoniu. S-a stabilit că la creşterea concentraţiei de amoniu în soluţii de la 0,35 g NH_3 în sus, solubilitatea bioxidului de germaniu la început creşte repede, atingînd un maximum de 15,4 g GeO_2/100 g apă la pH = 8,2, corespunzător unei concentraţii de 1,17 g NH_3/100 g H_2O, iar apoi scade repede pînă la 0, la pH = 11. Creşterea solubilităţii se explică prin formarea pentagermanatului de amoniu, stabil pînă la pH = 8,2, a cărui stabilitate scade la valori mai ridicate de pH, fiind însoţită de hidroliză, care duce la formarea de soluţii coloidale de compoziţii complexe.

Vehov, V. A., Vituhnovskaia, B. S. şi Doronikina, R. F. J. Neorgan. Him., **11**, nr. 2, febr. 1966, p. 237—242.

Sinteza şi caracteristicile unor derivaţi ai perfluofenilfosfinei. S-au sintetizat şi s-au determinat caracteristicile (compoziţia moleculară, spectrele de rezonanţă magnetică, spectrele în infraroşu) ale unei serii de derivaţi noi ai perfluofenilfosfinei. Astfel, prin reacţia dintre bromura de pentafluofenilmagneziu şi triclorura de fosfor s-au preparat bis(pentafluofenil)-clorfosfina şi pentafluofenildiclorfosfina. Prin reacţia dintre fosfine halogenate şi baze Lewis, apă, amoniac, dimetilamină şi 2-metilaziridină se obţin fosfine substituite. Prin clororarea oxidantă a bis(pentafluofenil)-fosfinamidei, urmată de dehidrohalogenare, rezultă perfluofenilfosfonitrili.

Magnelli, D. D., Tesi, G., Lowe, J. U. şi McQuiston, W. E. Inorg. Chem., 5, nr. 3, mart. 1966, p. 457—461.

Influenţa temperaturii de calcinare asupra structurii porilor şi a proprietăţilor de adsorbţie ale silicagelurilor modificate geometric. S-a cercetat prin metoda absorbţiei sinterizarea silicagelului geometric modificat prin tratament hidrotermal. Silicagelul studiat prezintă pori mari, cu o suprafaţă totală redusă, alături de pori fini, cu proprietăţi de sită moleculară. Sinterizarea porilor mari are loc la circa 1 000°C, reducerea suprafeţei şi a volumului porilor fiind însoţită de micşorarea dimensiunilor acestora. Porii mici încep să sinterizeze la 450°C şi dispar complet la 750°C.
În consecinţă, pentru îndepărtarea ultraporilor, se recomandă calcinarea silicagelului în aer, la 900°C, timp de 6—10 ore.

Aksinskaia, N. V., Baigubekova, T. A., Kiselev, A. V. şi Nikitin, I. S. Kolloidn. J., 27, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 164—170.

Formarea şi izolarea unui sulfat de zirconiu pentahidrat. Sînt discutate produsele de hidratare ale sulfatului de zirconiu cristalin, $Zr(SO_4)_2$, şi se descrie izolarea unei noi faze, în care sulfatul de zirconiu este asociat cu cinci molecule de apă. Această fază este instabilă: în contact cu soluţia ei apoasă se transformă gradat în tetrahidrat, tot aşa pentahidratul uscat, în contact cu aerul umed, chiar la temperatura camerei, trece în tetrahidrat, indicînd că o moleculă de apă este mai slab legată.

Bear, I. J. Australian J. Chem., **19**, nr. 3, mart. 1966, p. 357—361.

Obţinerea carbonililor de cobalt din CoO. Prepararea carbonililor de cobalt pornind de la oxidul de cobalt prezintă interes pentru metalurgia neferoasă şi mai ales pentru sinteze în care aceşti carbonili au rolul de catalizatori, ca, de exemplu, sinteza oxo.
Pentru stabilirea condiţiilor optime şi a mecanismului de formare a carbonililor de cobalt în prezenţă de hidrogen şi oxid de carbon, s-au studiat atît cinetica procesului de formare a acestora la temperatura de 170°C şi 200 atm pornind de la cobalt metalic sau oxidul de cobalt, cît şi cinetica de descompunere termică a carbonililor de cobalt.
S-a stabilit astfel că, spre deosebire de procesul de formare a carbonililor de cobalt din cobalt metalic, cel care foloseşte drept materie primă oxidul de cobalt are un caracter autocatalitic, concentraţia carbonililor în acest ultim caz atingînd o valoare cu mult mai mare (aproximativ de 800 ori) decît concentraţia de echilibru a acestor compuşi în condiţiile amintite. Faptul că, în cazul folosirii cobaltului metalic, nu s-a atins o concentraţie peste cea de echilibru arată că cobaltul metalic nu poate fi produsul intermediar la formarea carbonililor de cobalt din oxidul de cobalt. Mecanismul reacţiei de formare a carbonililor din cobalt din CoO propus este analog celui de formare a acestor combinaţii din sărurile organice sau anorganice ale acestui metal.

Bronstein, I. E., Krinkin, D. P., Rudkovski, D. M. şi Sorokin, M. N. J. Obsc. Him., 36, nr. 4, apr. 1966, p. 752—754.

Despre aşa-numiţii « carbonili ai metalelor alcalino-pămîntoase». Metalele alcalino-pămîntoase dizolvate în amoniac lichid reacţionează cu oxidul de carbon pentru a forma aşa-numiţii « carbonili ». Aceştia conţin doar 65—70% din oxidul de carbon, corespunzînd formulei $M(CO)_2$ (M = Ca, Sr, Ba), iar amoniacul participă la reacţie. Prin hidroliza lor se arată că aceşti compuşi sînt în realitate amestecuri de acetilendiolaţi de metale, metoxizi de metale şi carbonat de amoniu.

Büchner, W. Helv. Chim. Acta, **49**, nr. 2, febr. 1966, p. 907—913.

Obţinerea şi proprietăţile bioxido-diiodurii de wolfram

Tillack, J., Eckerlin, P. şi Dettingmeijer, J. H. Angew. Chem., **78**, nr. 8, apr. 1966, p. 451.

Bromura de fosforil ca dizolvant polar

Paul, R. C. şi Vasisht, S. K. J. Indian Chem. Soc., **43**, nr. 3, mart. 1966, p. 141—154.

SUBSTANŢE PURE — SEMICONDUCTOARE

Obţinerea galiului pur prin reducerea triclorurii de galiu cu aluminiu. Prin reducerea triclorurii de galiu pure (obţinută din galiu topit şi clor sau acid clorhidric şi purificată prin distilare la presiunea normală) cu aluminiu la 200°C se obţine galiu foarte pur (impurităţi 10^{-4}%: Fe < 1,5; Cu 0,5; Pb 0,2; Mg < 1; Sn < 1; Al 1; Zn < 0,3; Bi < 1; Ni < 0,1; Ag < 0,01; Co < 1) pentru utilizări în domeniul semiconductoarelor, drept compuşi $A^{III}B^{IV}$, $A^{III}B^{VI}$ şi ca aliaje. Metoda este rapidă, eficientă şi necesită aparatură simplă, fiind utilă la purificarea cantităţilor mari de galiu, regenerarea sa din deşeuri etc.

Deml, F. Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 3, mart. 1966, p. 1 229—1 235.

Relativ la purificarea arsenului prin sublimare. Datorită rolului important pe care l-au căpătat compuşii arsenului în producţia de diode cristaline, tranzistoare, generatoare termoelectrice etc., a devenit extrem de actuală producerea arsenului de înaltă puritate. Se expune o tehnologie de purificare bazată pe sublimări succesive (4—5), care permite reducerea totală a conţinutului de impurităţi de circa 3 ori, iar a sulfului, de 6—10 ori. Arseniura de indiu, obţinută din arsenul sublimat de 5 ori, a confirmat eficienţa procesului.

Haraharin, F. F., Kuzneţova, E. S., Gluhov, A. A. şi Potapov, V. I. Neorgan. Materiali, **2**, nr. 4, apr. 1966, p. 582—583.

Evidenţierea roentgenografică a defectelor de cristal în monocristale de siliciu şi germaniu prin folosirea absorbţiei anormale

Mohr, U. şi Jegerlehner, K. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 231, nr. 1/2, febr. 1966, p. 42—54.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Termodinamica şi cinetica distilării sulfurii de zinc în prezenţa unui reducător pe bază de carbon. Analiza termodinamică a reacţiei dintre sulfura de zinc şi cărbune a permis să se deducă ecuaţiile variaţiei potenţialului izobar, a constantei de echilibru şi a presiunii de echilibru a sulfurii de carbon în funcţie de temperatură. S-a stabilit că, în procesul de volatilizare a sulfurii de zinc în amestec cu cărbune solid, randamentul este influenţat în primul rînd de temperatura de lucru şi durata procesului, viteza de volatilizare variind exponenţial cu temperatura.

Ţigoda, I. M., Ponomarev, Y. D. şi Skuridin, I. S. Izv. Visşih Ucebn. Zavedenii, Ţvetn. Met., 9, nr. 2, 1966, p. 39—42.

Valoarea impurităţilor metalice din minereurile de Zn-Pb. Impurităţile de argint şi de cadmiu care însoţesc minereurile de zinc-plumb ridică considerabil valoarea economică a minereurilor. Conţinutul de cadmiu în minereurile zincoase din Polonia variază între 0,37 şi 0,52% faţă de conţinutul de zinc şi, prin extragerea lui, valoarea minereului creşte în medie cu 50 zloţi/t.

Krzakala, M. şi Krzakala, J. Rudy Metale Niezelazne, 11, nr. 3, mart. 1966, p. 139—141.

Controlul procesului de producere electrolitică a aluminiului pe baza analizei gazelor. Se arată modul în care compoziţia gazelor anodice reflectă desfăşurarea procesului de obţinere electrolitică a aluminiului metalic şi relaţiile deduse pe baza datelor experimentale care permit controlul curent şi continuu al producţiei pe baza analizei gazelor.

McMinn, C. J. J. Metals, 18, nr. 3, mart. 1966, p. 308—311.

Procedeu pentru obţinerea vanadiului de înaltă puritate. Procedeul pentru obţinerea vanadiului metalic de puritate ridicată se bazează pe reducerea aluminotermică a pentoxidului de vanadiu, V_2O_5, care are loc cu un randament de 85—90%, metalul rezultat avînd o puritate de peste 99,9%. Reducerea se efectuează într-o bombă de oţel, în mediu de argon, iar purificarea finală se face prin topire în jet de electroni.

Carlson, O. N., Schmidt, F. A. şi Krupp, W. E. J. Metals, 18, nr. 3, mart. 1966, p. 320—323.

Posibilităţile de extragere a molibdenului pe cale hidrometalurgică. Pe baza datelor de literatură şi a încercărilor efectuate s-a stabilit că extragerea hidrometalurgică a molibdenlui din concentratele poloneze de cupru poate fi economică numai în cazul valorificării complexe a prafurilor volatile din metalurgia cuprului, legată de extragerea celorlalte metale însoţitoare, în special a reniului. Extragerea hidrometalurgică a molibdenului din prafuri volatile care conţin cantităţi de ordinul a 500—800 g/t molibden este legată de o serie de dificultăţi tehnologice, datorite conţinutului ridicat de suspensii în soluţii, precum şi concentraţiei ridicate în carbonat de sodiu, care duce la cristalizarea acesteia.

Riesenkampf, A. Rudy Metale Niezelazne, 11, nr. 3, mart. 1966, p. 135—139.

Progrese în folosirea electricităţii în uzinele de aluminiu. I. Fabricarea aluminiului din punctul de vedere al consumului de curent electric

Perret-Bit, M. J. Four Electr., nr. 2, febr. 1966, p. 39—40 şi 48.

Progrese în folosirea electricităţii în uzinele de aluminiu. II. Staţiile de transformare a curentului electric

Perret-Bit, M. J. Four Electr., nr. 3, mart. 1966, p. 69—72.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Interacţiuni între sol şi îngrăşăminte. V. Comparaţie între fosfaţii de calciu şi de amoniu cu privire la disponibilitatea lor nutritivă în sol. Au fost studiate variaţiile disponobilităţii fosfaţilor mono- şi bicalcici şi mono- şi biamonici adăugaţi solului ca îngrăşăminte, în diferite condiţii experimentale. Stabilindu-se în anumite intervale de timp P_2O_5 disponibil şi P_2O_5 fixat, s-a constatat că la soluri necalcaroase, pentru timpi de reacţie de 2—4 zile, rezistenţa la fixare a fosfaţilor scade în ordinea $CaHPO_4 - Ca(H_2PO_4)_2 - (NH_4)_2HPO_4 - NH_4H_2PO_4$, pentru ca pentru timpi de reacţie de 7—28 zile ordinea să devină $CaHPO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - Ca(H_2PO_4)_2 - NH_4H_2PO_4$, la ultimii doi fosfaţi rezistenţa la fixare fiind, practic, egală. În soluri calcaroase, pentru timpi de reacţie de 4—7 zile, cel mai mult se fixează $Ca(H_2PO_4)$, pe cînd la timpi de reacţie mai mari cantitatea fixată să devină aproape egală pentru toţi fosfaţii. Cercetările au fost efectuate în condiţii de umiditate şi uscare alternante, precum şi la o umiditate constantă a solului. În cazul din urmă, fixarea fosfaţilor se face mai bine.
Viteza de fixare este în general maximă în primii timpi de reacţie; ea descreşte apoi în mod regulat pe măsură ce durata se prelungeşte.

Radaelli, L. şi Bruno, V. Chim. Ind. (Milano), 48, nr. 4, apr. 1966, p. 250—255.

Posibilităţile de utilizare a chininelor pentru activarea coacerii şi germinării seminţelor. Chinetina (6-furfurilaminopurina) prezintă o activitate fiziologică ridicată asupra unor plante, stimulînd creşterea, influenţînd dezvoltarea celulelor şi accelerînd diferenţierea ţesuturilor. S-a constatat experimental că rolul chinetinei asupra dezvoltării grîului este însă redus. Asupra seminţelor de mazăre, porumb şi secară, care s-au deshidratat parţial prin depozitare, manifestă o acţiune favorabilă 6-benzilaminopurina, care ridică procentul de germinare şi accelerează creşterea rădăcinilor în primele zile. Activarea germinării cu ajutorul chininelor prezintă interes practic.

Kursanov, A. L., Kulaeva, O. N. şi Konovalov, I. B. Agrohimiia, nr. 4, apr. 1966, p. 107—11?.

ELECTROCHIMIE

Determinarea factorilor de rezistenţă a diafragmelor şi a electrozilor poroşi. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea factorilor de rezistenţă a diafragmelor şi a electrozilor poroşi folosiţi în mod curent în procesele electrochimice. Determinările au fost efectuate măsurînd interdifuziunea oxigen-argon prin discuri poroase din sticlă şi comparînd rezultatele cu cele obţinute prin saturarea porilor discurilor cu soluţia unui electrolit. Diferenţele între măsurători nu depăşeau 10%. Se descrie aparatura folosită şi se dă schema instalaţiei experimentale.

Spiegler, K. S. J. Electrochem. Soc., 113, nr. 2, febr. 1966, p. 161—165.

Efectul adaosurilor substanţelor superficial active de mare activitate asupra proceselor polarografice de electrod. I. Adsorbţia electrochimică şi structura la interfaţa electrodului cu picătura de mercur/soluţie

Barradas, R. G. şi Kimmerle, F. M. J. Electroanal. Chem., 11, nr. 2, febr. 1966, p. 128—136.

Efectul formării amalgamelor asupra potenţialului electrodului saturat cu calomel

Shams, El. Din şi Kamel, L. A. J. Electroanal. Chem., 11, nr. 2, febr. 1966, p. 111—121.

Formarea anodică de persulfat folosind curent pulsatoriu

Hickling, A. şi Jones, A. O. Trans. Faraday Soc., 62, nr. 2, febr. 1966, p. 494—502.

RADIOCHIMIE

Obţinerea şi utilizările produselor de fisiune. Produsele de fisiune, care rezultă în cantităţi foarte mari în reactoare nucleare, constituie o importantă sursă de radiaţii, în prezent luînd o mare dezvoltare elaborarea unor procedee cît mai eficace de separare a acestora. Se prezintă sistematizarea principalelor produse de fisiune, o serie de scheme tehnologice de separare prin precipitare, cu schimbători de ioni ş.a., pentru produsele mai importante (cesiu-137, stronţiu-90, pămînturi rare), precum şi domeniile lor de utilizare.

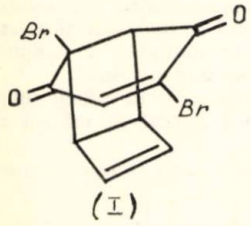
Lefevre, J. Enérgie nucl., 8, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 86—93.

Despre radicalii care iau naştere prin radioliza unor compuşi tetracloruraţi

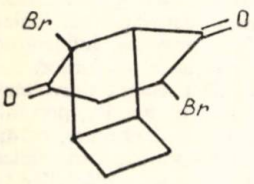
Magat, M., Leray, H. şi Rogin, J. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **11**, nr. 2, 1966, p. 223—228.

CHIMIE ORGANICĂ

O sinteză simplă a cubanului. Cu toate că ciclobutadiena este cunoscută de atare inaccesibilă pentru sinteze organice, datorită instabilităţii ei extreme, sub formă de complex cu tricarbonilul de fier ea poate servi drept punct de plecare pentru o serie de sinteze interesante.



(I)



(II)

Se ştie că prin descompunere oxidativă a acestui complex cu ionul de ceriu tetravalent, în prezenţă de dienofile, o moleculă de ciclobutadienă poate fi trecută de la atomul de fier la dienofila respectivă. Pe această cale s-a ajuns la o nouă sinteză a cubanului; descompunînd complexul butadientricarbonilul de fier în prezenţa 2,5-dibrombenzochinonei, se obţine aductul (I), care, printr-o izomerizare fotochimică (lampă de mercur), se transformă în derivatul (II). Acesta, tratat cu KOH apos la 100°C, trece, cu un randament de 80%, în acidul cuban-1,3-dicarboxilic. Dovada convingătoare a structurii acestuia o constituie decarboxilarea lui la cuban, ale cărui proprietăţi sînt identice cu cele ale produsului obţinut pentru prima oară de Eaton şi Cole.

Barborak, J. C., Watts, L. şi Pettit, R. J. Am. Chem Soc., **88**, nr. 6, mart. 1966, p. 1 328—1 329.

O nouă sinteză a acidului adipic din acetilenă şi acid acetic. Bazaţi pe faptul că la reacţia radicalică a acidului acetic cu olefine se formează acizi carboxilici, s-a studiat reacţia acetilenei cu acid acetic în prezenţa peroxidului de di-*terţ*-butil, obţinîndu-se pe această cale acid adipic. Sinteza a fost realizată într-o autoclavă cu agitare, în care se introduce acid acetic şi catalizatorul. După închiderea autoclavei şi spălare cu azot, se încălzeşte la 110°C şi apoi se introduce treptat cantitatea de acetilenă necesară. Se continuă cu încălzirea la 120°C timp de 18 ore. După distilarea excesului de acid acetic şi adăugare de apă în masa de reacţie, acidul adipic cristalizează sub formă de cristale transparente (randament 10%).

În ceea ce priveşte mecanismul de reacţie, nu s-a stabilit încă dacă această reacţie decurge în trepte, prin formarea intermediară a acidului vinilacetic, sau prin adiţia radicalică simultană a doi moli de acid acetic la acetilenă. În acest sens merită subliniat faptul că se obţin cantităţi apreciabile de acid adipic din acid vinilacetic şi acid acetic (ultimul în exces mare) în prezenţă de peroxid de di-*terţ*-butil.

Di Pietro, I. şi Roberts, W. J. Angew. Chem., 78, nr. 7, apr. 1966, p. 388—389.

O nouă sinteză a monoclorcarbenei. Se descrie o nouă metodă accesibilă pentru obţinerea monoclorcarbenei pe baza reacţiei dintre dicloracetofenona şi *terţ*-butoxidul de potasiu în mediu aprotic, la temperaturi joase (−10°C).

Prin introducerea de ciclohexenă în mediul de reacţie, ca agent de captare pentru carbena formată, s-a izolat 7-monoclorbiciclo(4.1.0) heptanul, alături de acidul benzoic, ceea ce pledează pentru un mecanism de reacţie prin eliminarea directă a unui anion de clor şi de benzoat de *terţ*-butil, sau apariţia intermediară a anionului de diclormetil.

Pe lîngă analiza elementară a monoclorbiciclohepta nului obţinut s-a determinat şi spectrul său IR.

Pe această cale se poate prevedea o metodă simplă de sinteză a altor derivaţi ai ciclopropanului.

Saxena, M. K. şi Bokadia, M. M., Chem. Ind. (London), nr. 16, apr. 1966, p. 666.

Reacţii între derivaţi alilici cu acetilenă şi oxid de carbon. XI. Noi sinteze în dizolvanţi cetonici. În dizolvanţi cetonici. produsele de reacţie între halogenuri de alil sau de derivaţi alilici şi acetilenă şi nichel carbonil sînt cu totul diferite de cele obţinute în mod obişnuit în dizolvanţi apoşi sau alcoolici. Astfel, de exemplu, din clorură de alil, acetilenă şi nichel carbonil, în acetonă, se obţine ca produs principal de reacţie 5-(3-ciclopenten-2-on-1-il)-3-penten-4-lactona.

Dizolvantul cetonic favorizează în general formarea grupei acil. Cu halogenuri de alil şi cu derivaţi alilici avînd substituenţi donori de electroni (alchili), reacţia duce aproape exclusiv la compuşi ciclici. Cu derivaţi alilici avînd substituenţi atrăgători de electroni se obţin compuşi dienici liniari (a căror formare are loc în mică măsură în alţi dizolvanţi) alături de compuşi ciclici. Diferită este comportarea 3-metil-4-bromocrotonatului de metil, prin a cărui reacţie cu acetilenă şi nichel carbonil se obţine o γ-lactonă fără inel ciclopentanoic, alături de semiesterul metilic al acidului 3-metil-2,5-heptadien-1,7-dioic.

Cassar, L. şi Chiusoli, G. P. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 4, apr. 1966, p. 323—332.

Prepararea şi stabilitatea hidrolitică a esterilor acizilor trialchilacetici. Întrucît esterificarea acizilor trialchilacetici se efectuează greu cu tehnicile obişnuite, s-a căutat să se modifice metoda de esterificare a lui Fischer, astfel încît să permită o esterificare convenabilă şi rapidă a acizilor trialchilacetici împiedicaţi steric. Lucrîndu-se cu diferite tipuri şi concentraţii de catalizatori acizi şi alegîndu-se un agent de antrenare a apei cu un punct de fierbere potrivit, s-au realizat viteze de esterificare adecvate şi s-au obţinut esteri ai acizilor trialchilacetici cu bune randamente. În modul acesta au fost esterificaţi acizii neo-pentanoic, neo-heptanoic, neo-decanoic şi neo-tridecanoic. (Ei sînt numiţi «neo» datorită atomului de carbon cuaternar şi structurii de tipul neo-pentan.)

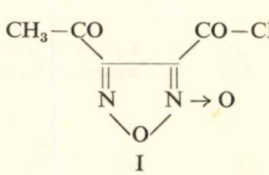
Determinîndu-se viteza de hidroliză a esterilor formaţi, s-a constatat că esterii neo-acizilor sînt de circa 20 de ori mai rezistenţi la hidroliză acidă şi de 170—1 300 de ori mai rezistenţi la hidroliză bazică decît esterii acizilor neîmpiedicaţi cu mase moleculare aproximativ echivalente.

Coppersmith, M., Rutkowski, A. J. şi Fusco, S. J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 1, mart. 1966, p. 46—50.

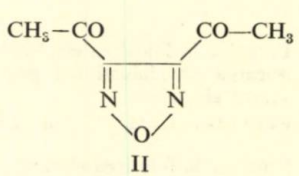
Reacţia aldol în fază de vapori. Obţinerea acidului acrilic prin reacţia dintre acidul acetic şi aldehida formică. A fost sintetizat acidul acrilic din reacţia între acidul acetic şi aldehida formică în fază de vapori. Reacţia pare să fie o condensare aldolică urmată imediat de o dehidrogenare, cu formare de acid acrilic. Lucrîndu-se cu raporturi molare de reactanţi de 8—10 moli acid acetic la 1 mol de aldehidă formică, la temperaturi de 275—385°C şi folosind drept catalizator calciu Decalso, viteza reactanţilor fiind 0,11—0,14 moli pe oră, pe litru de catalizator, s-au realizat randamente în acid acrilic de 80—100%.

Vitcha, J. F. şi Sims, V. A. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. **5**, nr. 1, mart. 1966, p. 50—53.

Reacţia acetonei cu tetroxidul de azot. Tetroxidul de azot anhidru reacţionează la 0—5°C cu un mare exces de acetonă, pentru a da un intermediar instabil, care la 50°C se descompune, degajînd oxid de azot şi formînd, cu randament de 93%, diacetilfuroxan (I):



I



II

a cărui structură este demonstrată prin spectru RMN, IR, UV şi reducerea sa la diacetilfurazan (II).

Se propune un mecanism prin intermediul unui acid nitrolic.

Peterson, L. I. Tetrahedron Letters, nr. 16, apr. 1966, p. 1 727—1 731.

Aducţi ai anhidridei maleice cu poliene ciclice. Epoxidarea cu acid trifluorperacetic. Endoaducţii anhidridei maleice cu ciclopentadiena şi ciclohexa-1,3-

diena reacţionează cu acidul trifluorperacetic obţinut (din 2,9 cm^3 peroxid de hidrogen 85% şi 17 cm^3 anhidridă trifluoracetică), la 0°C, în clorură de metilen, dînd exo-epoxiderivaţi, în timp ce aducţii corespunzători ai ciclohepta-1,3,5-trienei, cicloocta-1,3,5-trienei şi 7,8-diclorbiciclo-[4,2,0]octa-2,4-dienei dau endo-epoxianhidride stabile la apă.

Fray, G. I., Hilton, R. J. şi Teire, J. M. J. Chem. Soc., C, nr. 6, mart. 1966, p. 592—597.

Prepararea monoclor-, monobrom- şi monoioddiacetilenei. Diacetilura de litiu a fost preparată în soluţie eterică din diacetilenă şi butillitiu şi pusă să reacţioneze cu halogen molecular pentru a da monoclor-, monobrom- şi monoioddiacetilene. Substanţele au puncte de topire joase (−41°C, −18°C, respectiv −30°C) şi tensiuni de vapori între 120 mm col. Hg/20°C (clordiacetilenă) şi 4mm col. Hg/20°C (ioddiacetilenă). Se dau principalele benzi de absorbţie în infraroşu. Metoda de sinteză are un caracter general pentru obţinerea 1-brom-1-alchinelor. Se descrie obţinerea bromfenilacetilenei din fenilacetilura de litiu.

Klaster-Jensen, E. Tetrahedron, **22**, nr. 3, mart. 1966, p. 965—973.

Obţinerea aminelor nicotinice din nitrili folosind drept catalizator schimbătorii de ioni. S-a cercetat influenţa diferiţilor parametri asupra randamentului şi cineticii de obţinere a amidei nicotinice din nitrili, folosind drept catalizator un anionit puternic bazic (Amberlite IRA−400) în formă oxidril. S-a studiat reacţia secundară de formare a acidului nicotinic, stabilindu-se că acesta este adsorbit pe anionit, ceea ce asigură puritatea produsului finit (a amidei nicotinice), care se obţine alb curat, cu punctul de topire de 128−129°C. Folosind 1 g anionit umed pentru 2,4 g nitril nicotinic (raport favorabil maxim), randamentul de transformare a nitrilului în amidă este de 80%.

Blaszkowska, Z. şi Grochowska, H. Przemysl Chem., **45**, nr. 3, mart. 1966, p. 145—149.

Organogalogermoxani, compuşi cu unitatea structurală Ga-O-Ge. Trimetileteratul de galiu trece cu acid clorhidric în clorură de dimetilgaliu, din care, prin reacţie cu trimetilgermanolat de litiu, se obţine pentametilgalogermoxan:

$$(CH_3)_2GaCl + 2(CH_3)_3GeOLi \rightarrow 2LiCl +$$

$$+ [(CH_3)_2GaOGe(CH_3)_3]_2$$

cu randament înalt.
Substanţa (p. t. = 42 − 44°C, p. f. = 84 − 85°C/1 mm col. Hg) este purificabilă prin sublimare şi este dimeră în benzen. O altă posibilitate de reacţie este reacţia triorganogermanolilor cu trialchili de galiu, pe care cale s-a preparat: $[(C_6H_5)_3GeOGa(C_6H_5)_2]_2$; p.t. = 291−293°C.

Schmidbaur, H. şi Armer, B. Angew. Chem., **78**, nr. 5, mart. 1966, p. 305—306.

Noi aspecte ale chimiei compuşilor organocadmici. I. Reactivitatea reală a compuşilor organocadmici. Reactivitatea compuşilor organocadmici puri, fără săruri, este diferită de cea a compuşilor «uzuali» generaţi «in situ». În general reactivitatea compuşilor organocadmici puri faţă de clorurile de acil, aldehide, cetone şi cloruri de *terţ.*-alchil este scăzută; reacţiile sînt catalizate de săruri de magneziu în ordinea $MgI_2 > MgBr_2 \geqslant MgCl_2$ şi în unele cazuri de LiBr. Sărurile au un efect accelerator şi director şi conferă compuşilor organocadmici generaţi «in situ» reactivitatea observată.

Kollonitsch, J. J. Chem. Soc., A, nr. 4, febr. 1966, p. 453—456.

Noi aspecte ale chimiei compuşilor organocadmici. II. Activarea selectivă a reacţiilor compuşilor organocadmici: sinteza 1,2-dicetonelor şi a α-oxoesterilor

Kollonitsch, J. J. Chem. Soc., A, nr. 4, febr. 1966, p. 456—458.

Derivaţi noi ai ferocenului

Dormond, A., Ravoux, J. P. şi Decombe, J. Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, mart. 1966 p. 1 152—1 153.

PETROCHIMIE

Cinetica hidroreacţiilor benzenului şi ciclohexanului pe site moleculare impregnate cu un metal de hidrogenare. În industria petrochimică se folosesc deseori şi cu rezultate bune catalizatori bifuncţionali pentru o serie de procese, ca: hidrocracarea, hidroizomerizarea şi reformarea catalitică. Aceşti catalizatori sînt de obicei alumosilicaţi impregnaţi cu un metal.
Utilizînd drept catalizatori zeoliţi sintetici de tipul sitelor moleculare impregnate cu platină sau nichel, s-au studiat transformările chimice, sub presiune de hidrogen, ale benzenului, ciclohexanului şi metilciclopentanului, hidrocarburi care constituie produse principale în procese de reformare catalitică şi hidrocracare şi pentru care mecanismul de reacţie este mai puţin cunoscut decît pentru hidrocarburile alifatice.
Studiul cinetic a arătat apariţia unor intermediari olefinici comuni pentru reacţia de hidrocracare şi cea de hidroizomerizare, ceea ce explică similitudinea comportării în acest sens a benzenului şi ciclohexanului. În ceea ce priveşte activitatea şi selectivitatea catalizatorului, acestea depind într-o măsură importantă de natura cationului introdus şi de raportul Si/Al al zeoliţilor.

Clément, C., Leprince, P. şi Montarnal, R. Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, mart. 1966, p. 1 021—1 028.

Oxidarea conjugată a hidrocarburilor nesaturate şi a altor compuşi organici ca metodă pentru sinteza oxizilor de olefine. Combinarea reacţiei de formare a radicalilor peroxi şi hidroperoxi (prin oxidarea aldehidelor, cetonelor, hidrocarburilor alchilaromatice) cu reacţia de epoxidare a olefinelor permite obţinerea simultană de oxizi de olefine şi a produselor de oxidare. Astfel, oxidarea conjugată a propilenei şi acetaldehidei duce la formarea de propilenoxid, mono- şi diacetat de propilenglicol. Folosirea de catalizatori (metale cu valenţă variabilă) permite reducerea de 10−20 ori a concentraţiei de hidroperoxid. Procesul decurge prin reacţia produselor intermediare de oxidare (peracizi, hidroperoxizi) cu olefina, cu formarea unor aducţi care se descompun în acizi şi oxizi.

Bliumberg, E. A., Valov, P. I., Norikov, I. D. şi Emanuel, N. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **167**, nr. 3, febr. 1966, p. 579—582.

Oxidarea fracţiunii rafinate din petrol iniţiată prin produsele de radioliză ale acesteia

Bryl-Sandelewska, T., Kecki, Z., Minc, S., Nowak, Z., Stackowicz, W. şi Wincel, H. Przemysl Chem., **45**, nr. 3, mart. 1966, p. 127—131.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Procese industriale de oxidare. Subliniind importanţa generală a proceselor de oxidare pentru industria petrochimică, se analizează din punct de vedere chimic şi tehnologic patru dintre acestea, şi anume procesul cumen-fenol, oxidarea aldehidei acetice, procesul Wacker de obţinere a aldehidei acetice şi oxidarea parafinelor, toate caracterizîndu-se prin oxidare în fază lichidă.
Dintre acestea, cel mai nou şi care, spre deosebire de celelalte, nu se bazează pe un mecanism radicalic este sinteza aldehidei acetice prin oxidarea etenei. Constituind un exemplu clasic al unor cercetări în care s-a urmărit un produs (oxid de etilenă) şi s-a ajuns neaşteptat la un altul (aldehidă acetică), de importanţă cel puţin egală, procesul Wacker se bazează pe oxidarea etenei cu aer sau oxigen în prezenţa unui amestec de clorură de paladiu şi clorură cuprică în soluţie apoasă. Prima treaptă a acestui proces constă în formarea unui complex între etenă, clorura de paladiu şi o moleculă de apă. În acest complex, molecula de apă poate fi înlocuită cu ionul OH^-, iar noul complex se descompune în aldehidă acetică, paladiu metalic şi acid clorhidric, paladiul metalic reacţionînd mai departe cu clorura cuprică pentru a fi regenerat în clorura de paladiu.
Industrial, procedeul a fost realizat în două variante. Prima prevede obţinerea aldehidei acetice prin trecerea etenei şi oxigenului printr-o soluţie de clorură cuprică şi clorură de paladiu în apă (procedeu într-o singură fază), iar cea de-a doua constă în complexarea etilenei într-un prim reactor cu soluţia de catalizator şi distilarea aldehidei acetice formate şi regenerarea într-un al doilea reactor prin oxidare cu aer a soluţiei de catalizator epuizată (procedeu în două etape).

Twigg, G. H., Chem. Ind. (London), nr. 12, mart. 1966, p. 476—481.

Benzenul şi omologii săi. Situaţia standardizării internaţionale. Se prezintă standardele elaborate de comitetul tehnic nr. 78 al ISO pentru hidrocarburile aromatice şi metodele corespunzătoare de analize. Specificaţiile ISO pentru benzen, toluen, xilen şi dizolvant nafta sînt comparate cu cele ale normelor DIN şi ASTM. Se discută metodele de determinare deosebit de importante şi care diferă de specificaţiile DIN şi ASTM, cum ar fi distilarea, punctul de solidificare şi compuşii cu sulf.

Hammerich, T. şi Grothe, W. Erdöl Kohle, **19**, nr. 2, febr. 1966, p. 125—129.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Activitatea de ierbicid a eterilor alchilici ai acizilor ariltiocarbaminici. S-a cercetat în laborator activitatea de ierbicid a *S*-alchil-*N*-aril- şi *S*-alchil-*N*-aril-*N*-alchiltiocarbamaţilor asupra seminţelor germinate de grîu, ovăz; ş. a.; s-a stabilit că substanţele arătate prezintă o activitate de ierbicid mai mică decît cele de tip eter izopropilic al acidului fenilcarbamic şi tillam. Pe baza experimentărilor s-a constatat că introducerea grupărilor tioalchilice în structura ierbicidelor derivate din acidul carbaminic influenţează negativ activitatea acestora.

Baskakov, I. A., Bakumenko, L. A. şi Handrakov, V. S. Agrohimiia, nr. 4, apr. 1966, p. 125—128.

Sinteza unor arilamide substituite. În scopul studiului relaţiei dintre structura amidelor diferiţilor acizi alifatici şi aromatici şi activitatea lor ierbicidă s-a sintetizat o serie de noi amide ale unor acizi alifatici, fie din acizii respectivi (acrilic, propionic, izobutiric, benzilic, valerianic etc.) şi 3-clor-4-metilanilina sau 3,4-dicloranilina, în prezenţă de praf de zinc, fie din clorurile acide respective şi cele două amine amintite.
3-Clor-4-metilanilina a fost obţinută prin reducerea 2-clor-4-nitrotoluenului, iar acesta din urmă prin clorurarea *p*-nitrotoluenului.
Arilamidele astfel obţinute au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăţilor lor fizice şi ierbicide, majoritatea lor arătînd o activitate satisfăcătoare în acest sens.

Boldîrev, B. G. şi Kolesnikov, V. T. J. Obsc. Him., **36**, nr. 4, apr. 1966, p. 634—637.

Amide ca grupe protectoare în sinteza de esteri fosforici. I. Hidroliza acidă a unor diesteri fosforamidici

Stock, J. A., Hopwood, W. J. şi Regan, P. D. J. Chem. Soc., C, nr. 6, mart. 1966, p. 637—639.

Economicitatea folosirii ierbicidelor

Bolvodin, A. Zascita Rast. ot Vreditelei i Boleznei, nr. 4, apr. 1966, p. 7—10.

COLORANŢI

Coloranţi imidazolici. XVII. Nitrarea 2-fenilbenzimidazolului şi a nitroderivaţilor săi. S-a studiat nitrarea 2-fenilbenzimidazolului şi a nitroderivaţilor săi cu acid azotic în mediu de acid sulfuric. Fenilderivatul benzimidazolului se nitrează sub forma acidului conjugat; la treapta a doua de nitrare rezultă un amestec de 5-nitro-2-(4-nitrofenil)-benzimidazol şi 5-nitro-2-(3-nitrofenil)-benzimidazol, în raport 4 : 3. Viteza de nitrare a inelului benzenic în poziţia 2 este cu trei ordine de mărime mai redusă decît în poziţia 5.

Sterba, V., Arient, J. şi Slosar, J. Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 3, mart. 1966, p. 1 093—1 100.

Legătura între valorile R_f şi R_m din cromatografia pe hîrtie şi structura coloranţilor azoici. O serie de coloranţi azoici (mono-, bi- şi triazoici) au fost purificaţi după o tehnică pusă la punct şi apoi supuşi cromatografiei pe hîrtie în vederea stabilirii valorilor R_f, din care s-au calculat apoi valorile R_m. S-a căutat să se stabilească o legătură între valorile R_f şi structura coloranţilor examinaţi, pe de o parte, precum şi între valorile R_f şi unele proprietăţi coloristice importante, pe de altă parte.

Lőrinc, A., Péter, F., Dobozy, O. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 47/4, 1966, p. 419—429.

Spectrele de adsorbţie ale coloranţilor. XI. O notă asupra modificării culorii unor coloranţi azobenzenici datorită variaţiei aciditătii. Au fost determinate spectrele de adsorbţie în domeniul 220—550 mμ ale azobenzenului şi ale unor derivaţi ai săi (*p*-hidroxiazobenzen, *p*-aminoazobenzen, *N*,*N*-dimetilaminoazobenzen) în soluţii mixte apă-etanol (7 : 3 în volume), la diferite aciditătţi. La toate aceste spectre se observă schimbări caracteristice la modificarea aciditătţii. Se dă o interpretare a modificării vîrfurilor benzilor legată de adiţia protonului la unii derivaţi ai azobenzenului. De asemenea s-a determinat ordinul efectului de substituţie asupra azobenzenului neutru şi ionilor de azobenzeniu. Se conchide că ordinul efectului de substituţie la poziţia para în azobenzen, atît neutru cît şi cationic, este:

$$\left.\begin{matrix} -NH_3^+ \\ -NHMe_2^+ \end{matrix}\right\} < -H < -OH < -NH_2 < -O^- < -NMe_3$$

Tanizaki, Y., Kobayashi, T. şi Hoshi, T. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 3, mart. 1966, p. 558—562.

Structura chimică şi proprietăţile coloristice ale unor coloranţi de dispersie la vopsirea lavsanului. Procesul de vopsire a fibrelor poliesterice decurge în mai multe etape. La început are loc o dizolvare parţială a colorantului din baia de vopsire, după care acesta, în formă dizolvată, este adsorbit de fibră, în interiorul căreia difuzează, iar apoi are loc fenomenul de migrare, datorită căruia se obţin vopsiri uniforme.
Studiind comportarea, în condiţiile vopsirii la temperaturi înalte a lavsanului, a unei serii de coloranţi de dispersie purificaţi, derivaţi ai 1-amino-4-oxiantrachinonei şi 1,4-diaminoantrachinonei, s-a stabilit că primii au o afinitate mai mare faţă de fibra sintetică decît derivaţii diaminoantrachinonei, procesul de fixare decurgînd cu mult mai bine.
În ceea ce priveşte rezistenţa la lumină, aceasta creşte sensibil o dată cu creşterea masei moleculare şi a polarităţii colorantului atît la coloranţii studiaţi cît şi la cei care au servit drept comparare (derivaţi ai nitrodifenilaminei).
Se indică, de asemenea, modul de purificare a coloranţilor, tehnica de vopsire, metoda de determinare a concentraţiei şi migrării colorantului pe fibră.

Paceva, N. A. şi Golomb, L. M. J. Prikl. Him., **39**, nr. 4, apr. 1966, p. 885—891.

LACURI ŞI VOPSELE

Vopsele fungicide şi bactericide — noi aditivi pentru lacuri pe bază de ulei şi de răşini artificiale. Pe lîngă fungicidele cu mercur, au început să se folosească în ultimii ani alte substanţe active, ca, de exemplu, pentaclorfenoxizi, 8-oxichinolat de cupru sau ditiocarbaminaţi. Ele prezintă însă unele dezavantaje. Recent au fost puse la punct noi fungicide pentru lacuri pe bază de uleiuri sau răşini artificiale, foarte adecvate pentru lacuri prin ardere, mai puţin însă pentru lacuri izolante. Se arată rezultatele obţinute la experienţele cu aceşti aditivi în diferite sisteme de lacuri, precum şi metoda de încercare combinată cu care se poate evalua activitatea fungicidă a unor asemenea lacuri.

Pauli, O. Fette. Seifen. Anstrichmittel, **68**, nr. 4, apr. 1966, p. 275—279.

Stabilitatea şi proprietăţile electrice şi reologice ale suspensiilor de pigmenţi (3)

Horkay, F., Szántó, F., Franknóy-Körös, V. şi Udvarhelyi, K. Farbe Lack **72**, nr. 5, mai 1966, p. 419—422.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Sinteza şi proprietăţile tensioactive ale izomerilor de poziţie (1) la (8) a *n*-hexadecilsulfaţilor de sodiu şi potasiu şi a unor 1-*n*-alchil-*n*-(1)-dodecilsulfaţi de sodiu şi de potasiu. Prin sulfatarea alcoolilor corespunzători (cei secundari fiind obţinuţi prin sinteză cu compuşi organozincici plecînd de la cetone) se obţin cei opt izomeri de poziţie ai *n*-hexadecilsulfaţilor de sodiu şi de potasiu şi unii 1-*n*-alchil-*n*-dodecilsulfaţi de sodiu şi de potasiu. Se descriu proprietăţile lor fizice şi chimice, higroscopicitatea, scindarea restului sulfat la încălzire,

proprietăţile tensioactive ale soluţiilor lor apoase, precum şi capacitatea de spumare şi spălare.

Püschel, F. Tenside 3, nr. 3, mart. 1966, p. 71—80.

Structura şi proprietăţile dispersiilor de săpunuri sodice ale acizilor carboxilici saturaţi în uleiuri hidrocarbonate

Siniţîn, V. V., Aleeva, E. V. şi Işcink, I. L. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 167, nr. 2, febr. 1966, p. 395—398.

Concentraţia finală a substanţelor superficial active la interfaţa soluţie/aer în funcţie de timp

Schwen, G. Tenside, 3, nr. 3, mart. 1966, p. 69—71.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Polimerizarea etenei pe sistemul $TiCl_4 + Al(izo\text{-}C_4H_9)_3$ în prezenţă de silani. Studiindu-se polimerizarea la presiune normală a etenei în prezenţă de $TiCl_4 + Al(izo\text{-}C_4H_9)_3$ şi a unui cocatalizator din clasa alchil- sau alchilarilsilanilor, s-a constatat că acestea din urmă influenţează atît viteza de polimerizare, cît şi structura polimerului obţinut. În ceea ce priveşte viteza de polimerizare, aceasta atinge o valoare maximă în cazul folosirii unor silani cu un singur atom de hidrogen în moleculă, raportul molar optim dintre catalizator şi cocatalizator fiind 1. O viteză apropiată de cea a polimerizării etenei fără cocatalizator se obţine în cazul folosirii unor silani cu două molecule de hidrogen în moleculă, ceea ce se datoreşte, probabil, întreruperii reacţiei de creştere a lanţului provocate de intercalarea silanului în lanţul polimer. Conţinutul de siliciu în polietilena astfel obţinută depinde de natura silanului, ceea ce permite o modificare dirijată a polimerului. Indiferent de natura silanului folosit, polietilena se caracterizează în acest caz printr-o temperatură de topire şi viscozitate caracteristică mai mare.

Sorokin, G. W., Namiotkin, N. S. şi Percenko, V. N, Vîsokomolekul. Soedin., 8, nr. 3, mart. 1966, p. 476—479.

Polimerizarea dienelor conjugate la presiuni înalte. IV. Copolimerizarea radicală a *cis*- şi *trans*-piperilenei. Copolimerizarea *cis*- şi *trans*-piperilenei a fost efectuată sub o presiune de 12 000 kg/cm² în prezenţă de peroxid de benzoil. S-au determinat factorii de reactivitate pentru cei doi izomeri după metoda integrală a lui Mayo şi Lewis, microstructura polimerilor ambilor izomeri şi a copolimerului cu ajutorul spectrelor RMN şi masele moleculare respective.

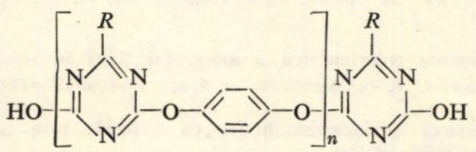
Factorul de reactivitate pentru monomerul *cis* este mai mare ($r_1 = 1{,}15$) decît pentru *trans*-piperilenă ($r_2 = 0{,}44$), arătînd o reactivitate aproape triplă pentru primul. Studiul cinetic al copolimărizării arată că viteza de polimerizare a izomerului *trans* creşte mai uniform decît cea a izomerului *cis*.

Masele moleculare ale polimerului *cis* sînt de asemenea superioare (200 000 — 480 000) celor ale polimerului *trans* (40 000—62 000), cele ale copolimerului avînd valori intermediare (86 000—250 000).

În ceea ce priveşte microstructura celor doi polimeri şi a copolimerului studiat, se observă o preponderenţă clară a structurilor 1,4, faţă de adiţia 1,2, în timp ce structura 3,4 nu depăşeşte 7%, ceea ce este de altfel caracteristic pentru polimerizările radicalice ale dienelor.

Jenner, G. Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, mart. 1966, p. 1 127—1 131.

Polieteri conţinînd în catena polimeră cicluri *s*-triazinice. Prin reacţia 2,4-diclor-6-alchiltriazinei cu fenoli bivalenţi în prezenţa alcaliilor se obţin polieteri avînd structura:



cu mase moleculare 2 100—2 700 ($n = 8-12$) şi cu temperaturi de topire 250—280°C. Randamentul este între 40 şi 60%.

Pazenko, Z. N., Skopenko, V. N. şi Frenkel, S. A. Ukr. Him. J., 32, nr. 3, mart. 1966, p. 305—306.

Influenţa dicumilperoxidului asupra poliolefinelor şi a amestecurilor lor

Barton, J. Chem. Zvesti, 20, nr. 3, mart. 1966, p. 169—179.

Estimarea omogenităţii polimerilor

Brestkin, I. V. şi Ciocieva, M. M. Vîsokomolekul. Soedin., 8, nr. 4, apr. 1966, p. 590—592.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Caracterizarea copolimerilor. II. Compoziţia şi distribuţia lungimilor de secvenţe în copolimeri acrilonitril-metacrilonitril. Copolimerii acrilonitril-metacrilonitril obţinuţi în dimetilformamidă la 60°C, cu iniţiere cu azodiizobutironitril, sînt caracterizaţi prin spectrele în infraroşu ca pastile în KBr, după încălzire la 85°C. Se foloseşte banda de absorbţie a CH_3 la 2 998 cm^{-1} ca bandă de referinţă. Sensibilitatea benzii polimetacrilonitrilului la 1 215 cm^{-1} la scurtarea lungimii secvenţelor permite să se tragă concluzii cantitative asupra lungimii secvenţei. Se determină parametrii copolimerizării: $r_1 = 0{,}33$ (ACN), $r_2 = 1{,}77$ (MAN) şi $r_{12} = 0{,}58$.

Herma, H., Gröbe, V. şi Schmolke, R. Textiltechn. Faserforsch., 17, nr. 2, febr. 1966, p. 56—60.

Variaţia structurii cristaline a polipropilenei în timpul procesului de degradare termică. După o descriere a pregătirii probelor de polipropilenă cu diferite grade de izotacticitate (60—96%) şi a metodelor de determinare a structurii polimerului — gradul de cristalinitate după Natta şi Coradini, dimensiunea cristalelor după Scherrer şi funcţia de repartiţie a axei cristalelor după Karghin şi Mihailov, — se redau rezultatele obţinute la îmbătrînirea acestui polimer sub acţiunea căldurii şi a oxigenului, la 150°C.

În procesul de îmbătrînire a polipropilenei are loc o variaţie sensibilă a structurii sale cristaline şi se schimbă raportul între faza cristalină şi cea amorfă. Variază, de asemenea, mărimea microcristalelor, orientarea domeniilor cristaline cît şi caracterul structurilor supramoleculare.

În ceea ce priveşte modificarea caracterului şi gradului de orientare a cristalelor, particulele polimerului cu un grad avansat de orientare pierd parţial în procesul de îmbătrînire această calitate, şi invers. Majoritatea schimbărilor structurale care au loc în polimer se datoreşte diferenţei de viteză între cele două procese concurente care au loc în timpul îmbătrînirii: cristalizarea şi degradarea oxidativă.

Martinov, M. A. şi Valegjanina, K. A. Vîsokomolekul. Soedin, 8, nr. 3, mart. 1966, p. 376—379.

Studiul termografic al fotooxidării distructive a polietilenei

Baltenas, R., Sakalauskene, E. şi Igonin, L. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 167, nr. 1, febr. 1966, p. 121—123.

Degradarea termică a polipropilenei iradiate

Veselovski, R. A., Lescenko, S. S., şi Karpov, V. L. Vîsokomolekul, Soedin., 8, nr. 4, apr. 1966, p. 744—748.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a unor cantităţi de 0,01—0,1% antimoniu în plumb. A fost elaborată o metodă spectrofotometrică pentru determinarea unor cantităţi mici (0,01—0,1%) de antimoniu în plumb. Metoda se bazează pe extracţia cu eter diizopropilic a antimoniului dintr-o soluţie de acid clorhidric concentrat, urmată de determinarea lui spectrofotometrică din soluţia în care s-a adăugat un amestec de iodură de potasiu şi acid ascorbic. Impurităţile prezente în mod obişnuit în plumb nu influenţează sensibil determinarea.

Bassett, J. şi Jones, J. C. H. Analyst, 91, nr. 1 080, mart. 1966, p. 176—179.

Determinarea conţinutului de apă în unele produse tehnice (prin cromatografie gaz-lichid pe teflon neporos). Determinarea cantitativă a apei într-o serie de produse organice prezintă o problemă importantă a cărei rezolvare întîmpină o serie de dificultăţi. Metoda cromatografică gaz-lichid cu folosirea unor umpluturi obişnuite (cărămidă

refractară, diatomită, kiselgur etc.) nu dă rezultate satisfăcătoare, deoarece substanţele polare ca apa nu se separă bine în acest caz. Folosind drept umplutură pentru separarea cromatografică teflon, şi anume un material neporos, s-a reuşit să se determine conţinutul apei într-o serie de amestecuri binare ale acesteia cu acetonă, metanol, etanol, izopropenol, *n*-butanol, acid formic, acid acetic şi dioxan. Drept fază staţionară în toate aceste determinări a fost folosit polietilenglicoladipatul (5% faţă de teflon). Erorile obţinute la determinări nu depăşesc + 10%, putînd fi în unele cazuri (ca, de exemplu, în cazul amestecului apă — etanol) reduse la jumătate, prin micşorarea temperaturii din coloana cromatografică.
Aplicată la determinarea apei în amestec cu o serie de substanţe, ca etilenglicolul, dietilenglicolul, acetatul de butil sau ciclohexanolul, această metodă nu a dat rezultate.

Sidorov, R. J. şi Hvostikova, A. A. J. Prikl. Him., **39**, nr. 4, apr. 1966, p. 942—944.

Separarea derivaţilor ferocenului prin cromatografie gaz-lichid. La alchilarea sau cianurarea ferocenului şi a derivaţilor acestuia se obţine un amestec de compuşi a căror separare şi identificare au fost studiate prin metoda cromatografică gaz-lichid. Dintre toate substanţele folosite drept fază staţionară — neopentilglicoladipatul, polietilenglicoladipatul, polietilenglicolul, polipropenglicolul şi uleiul de apiezon, — rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu neopentilglicoladipatul şi polietilenglicolul M—20, pe celit, la 100—200°C. În aceste condiţii nu au putut fi separate însă diciano-, difenil- şi diacilferocenele, probabil din cauza instabilităţii lor termice. În ceea ce priveşte separarea pe această cale a amestecurilor de derivaţi izomeri ai ferocenului, ca, de exemplu, 1,1′ şi 1,3-di-*terţ*-butilferocene, amestecul de acizi fenil- şi alchil- ferocencarboxilici şi etilacetilferocene, se observă o succesiune bine determinată a timpilor de reţinere. Astfel, de exemplu, timpii de reţinere a derivaţilor ferocenului care conţin substituenţi nepolari (alchil, fenil) sau polari (carbometoxi, acetil, cian) cresc în ordinea: 1,2 < 1,1′ < 1,3, pe cînd în cazul a doi sau trei substituenţi nepolari timpii de reţinere cresc în ordinea inversă 1,3 < 1,2 şi 1,3 < 1,1′. De aceea timpul de reţinere poate fi considerat ca o indicaţie importantă la identificarea izomerilor, dar nu ca un criteriu absolut, deoarece poate fi influenţat şi de condiţiile de temperatură, de polaritatea fazei staţionare şi de natura substituentului.

Nesmeianov, A. N., Iurieva, L. P., Kocetkov, N. S. şi Witt, S. F. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1966, p. 560—562.

Determinarea aluminiului şi a fierului prin extracţie cu dizolvanţi şi cromatografie de gaze. În vederea determinării aluminiului şi a fierului din aceeaşi probă a fost pusă la punct o metodă combinată, constînd în extracţia cu ajutorul unui dizolvant, urmată de cromatografie de gaze. Extragerea celor două metale se face în benzen cu trifluoracetilacetonă, iar apoi o porţiune din stratul benzenic este injectată în cromatograf. Se prezintă rezultatele unei serii de determinări şi rolul impurităţilor însoţitoare asupra mersului analizei.

Morie, G. P. şi Sweet, T. R. Anal. Chim. Acta, **34**, nr. 3, mart. 1966, p. 314—321.

Separarea esterilor malonici prin cromatografie de gaze. Pentru separarea esterilor malonici se folosesc coloane de 120 cm, cu diametrul interior de 4 mm, cu Reoplex 400 sau Apiezon M pe celit-545 (1 : 4, respectiv 1 : 9, în greutate), cu argon (20 cm^3/min) drept gaz purtător la 108—135°C. Pe această cale se pot doza esterii malonici (de metil, etil, propil şi micşti) alchilaţi cu metil, etil, propil, butil, cu 1 sau 2 substituenţi identici sau diferiţi. Se dau valorile volumelor de retenţie, punîndu-se în evidenţă factorul incremental pentru extensia volumului de retenţie la mărirea catenei o grupă metilen.

Prpchazkova, V., Benes, J. şi Veres, K. J. Chromatogr., **21**, nr. 3, mart. 1966, p. 402—407.

Negrul de fum grafitat ca absorbant în cromatografia de gaze. Negrul de fum grafitat la circa 3 000°C, absorbant nespecific cu suprafaţă omogenă, poate fi utilizat în cromatografia de gaze pentru separarea substanţelor puternic polare şi a amestecurilor apoase. Volumele de retenţie sînt determinate de energia interacţiunilor dispersate nespecifice şi din această cauză depind într-un grad mai mare de masa moleculară şi configuraţia geometrică a moleculei decît de temperatura de fierbere şi de momentul de dipoli, Se descrie separarea ciclohexanol-ciclohexanonă, anilină-nitrobenzen, a alcoolilor C_1—C_4 şi C_5—C_{10}, a acizilor *n*-alifatici C_4—C_{10}, a glicolilor, aminelor alifatice inferioare etc.

Kiselev, A. V. şi Iaşin, I. I. J. Fiz. Him., **40**, nr. 3, mart. 1966, p. 603—607.

Metodă de dozare a urmelor prin redizolvare anodică pe picătură căzătoare de mercur. II. Rezultate experimentale. Se descrie un dispozitiv experimental pus la punct pentru studiul dozării unor urme de substanţe prin redizolvare anodică («anodic stripping») pe picătură de mercur. La acest dispozitiv, formarea controlată a picăturii de mercur, care serveşte ca microelectrod, este realizată prin deplasarea unui piston de seringă cu ajutorul unui mecanism demultiplicator cu angrenaje, deplasare măsurată foarte exact cu ajutorul unui micrometru situat între piston şi mecanismul motor. Pe baza consideraţiilor teoretice expuse în prima parte a lucrării sînt examinaţi parametrii experimentali cu privire la: *1*) capilară şi celulă, *2*) soluţie, *3*) electroliză şi *4*) «stripping».

Duyckaerts, G. şi Cosemans, J. Ind. Chim. Belge, **31**, nr. 4, apr. 1966, p. 333—345.

Determinarea metacrilatului de metil cu ajutorul unei răşini schimbătoare de ioni. Se propune o metodă pentru determinarea metacrilatului de metil, care constă în hidroliza, în tub închis, a produsului cu exces de hidroxid de sodiu, în mediu apos, şi îndepărtarea excesului de hidroxid de sodiu prin trecerea soluţiei peste o coloană ce conţine un cationit în formă sulfonică (Varion KS) şi un anionit puternic bazic (Varion AD). Metanolul existent în soluţia ce străbate coloana se determină prin oxidare cu bicromat.
Prin această metodă se poate determina metanolul liber din metacrilat de metil, precum şi metacrilatul de metil din amestecuri cu acrilonitril.

Légrándi, L. Magy. Kem. Lapja, **21**, nr. 3, mart. 1966, p. 160—161.

Folosirea anioniţilor pentru determinarea fierului. A fost pusă la punct o metodă cantitativă pentru determinarea fierului bivalent, bazată pe oxidarea fierului pe o coloană cu anionit Dowex 2, în ciclul persulfat. Soluţia de analizat se trece prin coloana cu schimbători de ioni, iar eluatul, care conţine tot fierul sub forma trivalentă, este supus unei colorimetrări.

Parlik, M. şi Krizova, J. Chem. Průmysl, **16/14**, nr. 4, apr. 1966, p. 237—239.

Separarea cantităţilor mari de fier trivalent de cobalt, nichel şi aluminiu prin extracţie combinată cu schimbători de ioni şi dizolvanţi. A fost pusă la punct o metodă de separare a cantităţilor mari de fier trivalent, de cobalt, nichel şi aluminiu. Dintr-o soluţie de 80% tetrahidrofuran şi 20% acid clorhidric 3 *M*, fierul trivalent nu este reţinut pe schimbătorul de ioni puternic acid Dowex 50—X8, în timp ce cobaltul, nichelul şi aluminiul sînt reţinute şi apoi eluate cu o soluţie conţinînd 90% tetrahidrofuran şi 10% acid clorhidric 6 *M*. În modul acesta, analiza se realizează prin combinarea metodei cu schimbători de ioni cu cea a extracţiei lichid-lichid.

Korkisch, J. şi Ahluwalia, S. S. Anal. Chim. Acta, **34**, nr. 3, mart. 1966, p. 308—313.

Determinarea microcantităţilor de arsen cu butilrodamină

Babco, A. K., Cealaia, Z. I. şi Mikitcenko, V. F. Zavodsk. Lab., **32**, nr. 3, mart. 1966, p. 270—273.

Studii de titrare dielectrică a compuşilor acid-bază

Ratajdzak., H. Physik. Chem. (Leipzig), **231**, nr. 1/2, febr. 1966, p. 33—41.

Determinarea colorimetrică a amoniului fixat în soluri

Kudeiarov, V. N. Agrohimiia, nr. 4, apr. 1966, p. 129—134.

Determinarea *s*-triazinelor active ca ierbicide prin cromatografie în strat subţire

Manner, L. P., J. Chromatogr., **21**, nr. 3, mart. 1966, p. 430—438.

O ecuaţie generală pentru exprimarea curbelor redox de titrare

Goldman, J. A. J. Electroanal. Chem., **11**, nr. 3, mart. 1966, p. 255—261.

Ştiri din întreprinderi

La Uzina de acid sulfuric şi superfosfat de la Năvodari a intrat în funcţiune o instalaţie nouă pentru sortarea pneumatică a superfosfatului granulat. Cu o capacitate de sortare de 80 t/h, ea dispune de un sistem de captare şi reintroducere a pulberii de superfosfat în procesul de granulare.

O altă instalaţie intrată recent în funcţiune în cadrul acestei uzine este instalaţia de fabricare a bioxidului de siliciu, cu o capacitate de 500 t/an. Bioxidul de siliciu este utilizat în industria de cauciuc şi industria vopselelor.

★

La filiala din Cluj a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice au fost obţinute două produse noi: metiltestosteron şi un antibiotic deosebit de eficient, în special în infecţiile cu stafilococi. Primul produs a şi fost predat fabricii de medicamente «Terapia» din Cluj. Cel de-al doilea va intra în producţie industrială la Fabrica de antibiotice de la Iaşi.

În colaborare cu Institutul de chimie al Academiei şi catedra de farmacologie de la Institutul medico-farmaceutic din Cluj, în prezent se studiază posibilitatea obţinerii unor produse noi din clasa hormonilor steroizi.

★

La Combinatul chimic — Borzeşti s-a terminat montarea primei linii tehnologice a unei noi instalaţii destinate obţinerii acidului monocloracetic. Aceste lucrări se înscriu în planurile de investiţii, care prevăd sporirea actualei capacităţi de producţie a combinatului. O lucrare de mare importanţă o constituie instalaţia de decantare a apei de rîu. Construcţia ei, care va începe în curînd, va duce la sporirea gradului de puritate a apei folosite în procesele tehnologice, ceea ce va permite îmbunătăţirea calităţii produselor chimice realizate în combinat.

★

Studierea şi combaterea noxelor în mediul de lucru şi a influenţei lor asupra organismului ocupă un loc important în ansamblul de măsuri privind tehnica protecţiei şi securităţii muncii în industria chimică.

În acest scop, în sector funcţionează o reţea formată dintr-un laborator central şi 53 de laboratoare uzinale, încadrate cu peste 200 de specialişti, care se ocupă exclusiv cu probleme de toxicologie industrială. Ei aplică metode moderne de cercetare — spectrofotometrie, electrofotometrie, polarografie, cromatografie în fază gazoasă etc. — cu ajutorul cărora sesizează depăşirile de substanţe toxice în atmosferă, le identifică şi le dozează. Datele respective sînt transformate în măsuri menite să îndepărteze deficienţele de ordin tehnic şi organizatoric. Concomitent se fac verificări biologice pentru determinarea eventuală a gradului de impregnare a organismului cu diverse noxe.

Numai în anul trecut s-au efectuat determinări biochimice la un număr de 10 000 de muncitori.

Ca urmare a activităţii reţelei de cercetare a noxelor şi a măsurilor luate, s-au îmbunătăţit condiţiile de mediu la numeroase unităţi ale industriei chimice, ca: uzina de anvelope «Danubiana», Combinatul chimic — Borzeşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Combinatul chimic — Făgăraş, Uzinele chimice — Rîşnov şi altele. Cantităţile de substanţe toxice în atmosfera industrială au scăzut, în multe zone de muncă, pînă la limita admisă, iar numărul îmbolnăvirilor profesionale s-a redus simţitor.

Reţeaua de combatere a noxelor se dezvoltă în continuare. La începutul acestui an au fost puse în funcţiune noi laboratoare de toxicologie la Combinatul petrochimic — Ploieşti, Combinatul de îngrăşăminte chimice — Tîrgu Mureş şi Uzina de alumină — Oradea; sînt în curs de înfiinţare laboratoarele de la Combinatul de celuloză şi hîrtie — Dej şi Uzina de negru de fum — Piteşti. La Laboratorul central de toxicologie industrială din Bucureşti cercetările se extind şi asupra unor probleme legate de zgomot, trepidaţii, iluminat etc.

■ ■ ■

Informaţii economice

În cursul septenalului, în Uniunea Sovietică s-au construit şi pus în funcţiune 60 de uzine chimice şi s-a mărit capacitatea de producţie la cele existente, fapt care a permis ca industria chimică sovietică să cunoască un ritm de creştere anual de 13,6%, faţă de 9% cît a fost indicele de creştere mediu anual al întregii industrii. În această perioadă s-au construit noi complexe chimice în Başkiria, pe Volga, în nordul Caucazului, în estul şi vestul Siberiei, în Asia centrală şi în Kazahstan. Amplasamentele noilor unităţi au fost determinate de obţinerea în condiţi avantajoase a materiilor prime, ca gaze naturale, produse petroliere, roci fosfatice, sare etc., precum şi de posibilităţile de aprovizionare cu utilităţi.

Uzine pentru fabricarea îngrăşămintelor cu azot s-au construit la Nevinomisk, Grodno, Novo-Lipetsk, Kuibîşev şi Fergana. La Scekino s-a construit un important complex chimic.

Uzine pentru fabricarea îngrăşămintelor fosfatice s-au construit la Sardzin, Sumgait, Volkhov şi Kedainiai. O uzină pentru fabricarea îngrăşămintelor potasice s-a construit la Soligorsk. La Rozdol s-a construit un complex chimic pentru valorificarea sulfului.

Uzine pentru fabricarea fibrelor sintetice s-au construit la Kursk, Riazan, Engels, Cernigov, Kirovakan, Balakovo, Svetlogorsk şi Kaunas, iar pentru fabricarea cauciucului sintetic s-au construit la Sterlitamak, Cuibîşev, Omsk şi Volski.

Beneficiile aduse de industria chimică în cursul septenalului prin utilizarea producţiei de produse chimice în economia sovietică sînt estimate la 15—16 miliarde ruble.

Eficienţa economică a noilor industrii create este foarte bună. Astfel, în industria de îngrăşăminte recuperarea investiţiei se realizează în mai puţin de un an, dacă se ţine seama de sporul de producţie agricolă realizat prin aplicarea acestora. Prin trecerea producţiei de amoniac pe gaze naturale, preţul de cost al îngrăşămintelor azotoase s-a redus cu 30%.

În anii care urmează se preconizează introducerea unui procedeu pentru fabricarea amoniacului în care conversia gazului natural se realizează cu ajutorul unui amestec de vapori — aer, sub presiune, şi care va debita energie echivalentă cu 20% din preţul de cost al îngrăşămintelor azotoase. De asemenea se prevede o nouă cale de reducere a preţului de cost prin obţinerea acidului azotic prin oxidarea amoniacului sub presiune.

★

La Harnes, în Franţa, recent a fost pusă în funcţiune o instalaţie

de metanol cu o capacitate de producţie de 55 000 t/an, folosind procedeul Kuhlman.
O altă instalaţie de metanol cu o capacitate de 22 000 t/an îşi măreşte în prezent capacitatea la 100 000 t/an.

★

În perioada 1966—1970 în Pakistan se vor construi 9 uzine pentru fabricarea îngrăşămintelor minerale. Astfel, la Karaci se va construi o uzină pentru fabricarea superfosfatului triplu cu o capacitate de producţie de 150 000 t/an, iar la Chitagong şi Kulna se va construi cîte o uzină de superfosfat triplu cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an fiecare. În vestul Pakistanului şi la Gorasal se va construi cîte o instalaţie pentru fabricarea ureei. Cea din vestul Pakistanului va dispune de o instalaţie de amoniac de 330 000 t/an, care va fi integral convertit în 500 000 t/an uree. Instalaţia de la Gorosal va dispune de o capacitate de 198 000 t/an amoniac, respectiv 340 000 t/an uree. Instalaţia existentă de uree de la Multan, a cărei capacitate de producţie se va extinde pînă la sfîrşitul acestui an la 120 000 t/an, va suferi o nouă extindere de 16 500 t/an în anul 1967.
Capacitatea totală de producţie a uzinelor de azotat de amoniu va atinge la nivelul anului 1970 600 000 t/an.

★

În Franţa, la Pèage de Roussillon, instalaţia de fabricare a acetilenei din carbid destinată obţinerii acetatului de vinil va fi în curînd dezafectată prin construirea şi punerea în funcţiune pe aceeaşi platformă a unei instalaţii de acetilenă prin procedeul Wulff, cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, pornind de la fracţiuni petroliere. Avantajul noii instalaţii constă în faptul că printr-o mică modificare se poate obţine, pornind de la aceeaşi materie primă, un amestec de acetilenă-etilenă, avantajos pentru fabricarea clorurii de vinil pentru care există pe platformă o instalaţie.

★

R. P. Chineză a contractat cu un grup de firme italiene un acord privind importul de îngrăşăminte chimice în perioada 1966—1968. Anul trecut R. P. Chineză a achiziţionat din Italia 60 000 t îngrăşăminte azotoase şi 32 000 t uree.

★

Pentru standardizarea medicamentelor, ţările membre ale Pieţei Comune împreună cu Anglia şi Elveţia au trecut la elaborarea unei farmacopei unice, la care. pe parcurs, pot adera şi alte ţări.

★

Uniunea Sovietică va construi la Voskresensk, lîngă Moscova, o instalaţie pentru fabricarea de îngrăşăminte complexe cu potasiu şi fosfor, folosind procedeul Pechiney. Valoarea furniturii franceze este estimată la 55 mil. franci.

★

În anii 1969 în India se va pune în funcţiune o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie de 450 000 t/an, care se apreciază a fi cea mai mare instalaţie de uree din Asia. Pentru realizarea acestei capacităţi se va construi în paralel de către ICI o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an, care va fi alimentată cu fracţiuni petroliere de la rafinăria de la Barauni. Complexul de amoniac-uree se va construi la Kaupur şi se estimează că va costa 84 mil. dolari. Pînă la punerea în funcţiune a acestor instalaţii necesarul de uree al Indiei va fi acoperit prin import.

★

În R. P. Polonă se construieşte, la Politz, o uzină de superfosfat triplu cu o capacitate de producţie de 307 000 t/an.
Această instalaţie va fi pusă în funcţiune în anul 1969. În continuare se prevede construirea în anul 1973 a unor instalaţii pentru fabricarea de produse azotoase şi potasice, cu o capacitate totală de producţie de 1 mil. t/an.

★

În R. P. Polonă s-au descoperit noi zăcăminte de sulf în regiunea Stasov şi Busko, ale căror rezerve sînt apreciate a fi mai mari decît cele în curs de exploatare în bazinul Tarnobrzeg. Anul acesta va începe exploatarea noilor zăcăminte.

★

În cursul acestui cincinal producţia de dispozitive şi utilaje pentru automatizarea producţiei este prevăzut a creşte de 3,5 ori în R. P. Polonă, iar producţia de aparate de măsură şi control este prevăzut a se dubla. În acest scop, comitetul pentru ştiinţă şi tehnică a elaborat un plan pentru specializarea întreprinderilor producătoare de astfel de aparate şi dispozitive. Paralel cu organizarea producţiei s-a trecut la extinderea cercetărilor şi a lucrărilor experimentale privind realizarea unor noi dispozitive de automatizare a procesului de producţie.

★

Printre noile instalaţii pentru fabricarea îngrăşămintelor chimice puse în funcţiune anul trecut în Uniunea Sovietică figurează uzina de îngrăşăminte azotoase de la Dorogobaj, care dispune de o capacitate de producţie de 430 000 t/an amoniac soluţie. La Gomel a fost pusă în funcţiune anul trecut instalaţia de acid sulfuric necesar fabricării de superfosfat, pentru care este în curs de construcţie o instalaţie corespunzătoare pe acelaşi amplasament.
La Soligorsk a fost pusă în funcţiune o a doua linie de îngrăşăminte fosfatice cu o capacitate de producţie de 280 000 t/an, iar la Navoi a fost construită prima etapă a combinatului de îngrăşăminte azotoase.

★

India va achiziţiona din R.D. Germană, conform unei convenţii recent încheiate, 42 000 t sulfat de amoniu şi 2,5 mil. t îngrăşăminte potasice.

★

În anii 1966—1968 R. P. Chineză va achiziţiona din Japonia 440 000 t sulfat de amoniu şi 482 000 t uree, pe baza unui contract încheiat la începutul acestui an.

★

În India, la Bombay, se va construi, cu ajutorul unor firme japoneze, o uzină de sodă cu o capacitate de producţie de 200 t/zi. Amoniacul necesar acestei fabricaţii va fi livrat de uzina de îngrăşăminte de la Trombay.

★

La Freeport, în S.U.A., se construieşte o instalaţie pentru fabricarea tetrametilplumbului care aplică un nou procedeu. Acesta constă în electroliza unei halogenuri de alchilmagneziu, în prezenţa unui anod de plumb, care se consumă în timpul electrolizei. Randamentul în produs finit depinde de modul de construcţie al celulei de electroliză şi de alegerea unui dizolvant corespunzător, care să permită izolarea uşoară a produsului rezultat. În comparaţie cu metoda uzual folosită de fabricarea tetraalchilplumbului, procedeul electrolitic prezintă avantajul unei industrializări mai uşoare şi evită reciclarea sodiului. Halogenura de alchilmagneziu necesară în noul procedeu electrolitic se obţine prin introducerea de benzi de magneziu într-o halogenură de alchil, în prezenţa unui dizolvant alcătuit în principal dintr-un amestec de eteri care pot fi utilizaţi ca dizolvanţi şi în operaţia de electroliză ulterioară.

★

După unele estimări, anul acesta în S.U.A. se cheltuiesc pentru cercetări 23 miliarde dolari, faţă de 22,2 miliarde dolari în anul 1965, fapt care face ca indicele de creştere al cheltuielilor între anii 1964 şi 1965 să fie mai mic decît cel înregistrat în ultimii ani. Din suma menţionată, 15,8 miliarde dolari sînt acordate de stat, 6,7 miliarde dolari sînt acordate de întreprinderi industriale, iar restul de diverse colegii şi universităţi.

★

La sfîrşitul anului trecut a fost pusă în funcţiune în Japonia, la Goi, o instalaţie de oxoalcooli, pe baza procedeului Kuhlman. Societatea Kuhlman a experimentat şi îmbunătăţit procedeul de oxosinteză în uzina de la Harnes — Franţa. Acelaşi procedeu a fost aplicat în urmă cu doi ani într-o instalaţie de oxosinteză construită la Delaware — S.U.A.

★

Anul trecut R. S. F. Iugoslavia a exportat peste 140 000 t superfosfat în R.A.U., Grecia, R. P. Bulgaria şi Cipru.

★

După unele estimări, se apreciază că, pe plan mondial, creşterea producţiei de animale şi păsări va spori pînă în anul 1980 cu circa 50%, ca urmare a organizării sistematice a acestei producţii pentru a acoperi necesarul de proteine mereu în creştere.
Pentru dezvoltarea producţiei de carne şi accelerarea ritmului de creştere a animalelor şi păsărilor, se prevede o sporire a consumului de biostimulatori (vitamine şi aminoacizi), precum şi a consumului de antibiotice, pentru care industria de medicamente va trebui să realizeze noi capacităţi de producţie pentru aceste produse.

★

În S.U.A., producţia de preparate biologice zootehnice şi de produse farmaceutice (antihelmetice, antibiotice, antiseptice, sulfamide şi aminoacizi) a atins în anul 1964 138 mil. dolari, marcînd o scădere de circa 6% faţă de anul 1963. Se apreciază că această scădere se datoreşte, în principal, oscilaţiei preţurilor, şi nu unei scăderi a cantităţilor consumate. În industria de medicamente din S.U.A. costul cercetărilor legate de creşterea producţiei animaliere a crescut de la 5,4 mil. dolari în 1960 la 22 mil. dolari în 1965 şi, conform unor estimări, anul acesta aceste cheltuieli vor spori cu circa 10%. Cercetările sînt axate în principal pe obţinerea unor agenţi anabolizanţi, hormoni şi enzime care să accelereze creşterea animalelor şi să îmbunătăţească calitatea cărnii.

★

În U.R.S.S., la Volgograd, se construieşte o instalaţie pentru fabricarea clorurii de vinil monomer şi polimer cu o capacitate de producţie de 66 000 t/an polimer prin procedeul Kureha. Ca materie primă se foloseşte benzina care prin cracare duce la formarea unui amestec de gaze conţinînd 10% acetilenă şi 12% etilenă. După adiţia acidului clorhidric la acetilenă, etilena este clorurată la dicloretan, care, prin cracare, se descompune în clorură de vinil şi acid clorhidric. Aceasta de utilizează la obţinerea clorurii de vinil din acetilenă.

★

Producţia mondială de lacuri şi vopsele a atins în anul 1965 circa 9,9 mil. t. Din punct de vedere valoric se apreciază că această ramură a realizat 7% din producţia chimică mondială a anului 1965. Principalele ţări producătoare sînt S.U.A., U.R.S.S., R. F. Germană, Japonia, Franţa şi Anglia.
Pe cap de locuitor producţia mondială de lacuri şi vopsele a crescut de la 2,8 kg în 1963 la peste 3kg în anul 1964. La nivelul acestui an, producţia Europei reprezintă 48,7% din producţia mondială, iar a continentului nord-american 40%.

★

Investiţiile din industria chimică din S.U.A. nu pot fi realizate în acest an în termenele stabilite, datorită întîrzierilor care apar la construcţia utilajelor, datorită volumului mare de comenzi dat industriilor constructoare de maşini, care nu dispun de capacităţi corespunzătoare cerinţelor.
Tot datorită acestei situaţii se remarcă o creştere continuă a preţului utilajelor, care este estimată la 2—3% la fiecare 6 luni. Astfel, în ultimul an preţul schimbătoarelor de căldură şi al turbocompresoarelor de înaltă presiune a crescut cu 5%, iar cel al conductelor cu pînă la 10%. Termenul de livrare a utilajelor s-a prelungit simţitor. Astfel, în timp ce în urmă cu doi ani un schimbător de căldură se livra în circa trei luni de la lansarea comenzii, în prezent se livrează în şapte pînă la opt luni. La utilajele din cupru preţul de achiziţie s-a mărit cu circa 20% în ultimii doi ani, iar durata execuţiei s-a mărit de aproximativ trei ori.

★

În R. S. F. Iugoslavia se construieşte cu ajutorul unor firme vestgermane o instalaţie pentru fabricarea aminelor alifatice cu o capacitate de producţie de 1 500 t/an. Instalaţia va fi pusă în funcţiune în anul 1967.

★

La Schwarzheide în R. D. Germană se construieşte, cu ajutorul unor firme engleze, o instalaţie pentru fabricarea ierbicidelor, care cuprinde: o secţie pentru clorurarea fenolului, crezolilor şi a acidului propionic, o instalaţie pentru fabricarea γ -butirolactonei, o instalaţie pentru fabricarea de ierbicide şi o instalaţie pentru condiţionarea acestora.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1963

Cărţi noi

PEREGUD, E. A., BÎHOVSKAIA, M. S. şi GHERNET, E. V.

Metode rapide de determinare a substanţelor nocive în aer. Ed. tehnică, Bucureşti, 1965, 283 p., 97 fig., 58 tabele, format 205 × 150 mm

Controlul atmosferei din încăperile industriale şi din zonele populate are o însemnătate deosebită pentru luarea de măsuri corespunzătoare, în vederea evitării intoxicaţiilor sau chiar a exploziilor şi incendiilor. Comoditatea, rapiditatea şi exactitatea metodelor de analiză folosite în acest caz constituie un factor hotărîtor pentru a se putea lua măsurile eficace în timp util.

Folosind o experienţă îndelungată în acest domeniu, autorii au cuprins în această lucrare metodele folosite şi verificate de ei. Bogatul material documentar existent a fost sintetizat, verificat şi apreciat critic, după care au fost adoptate metodele cele mai convenabile. Latura aplicativă constituind principalul obiectiv al autorilor, s-a urmărit expunerea tuturor metodelor într-o formă care să permită aplicarea lor imediată.

Dacă, însă, sensibilitatea şi selectivitatea unei metode rapide de determinare a noxelor din atmosferă rămîn parametrul principal pentru aplicarea într-un caz sau altul, concentraţia noxei, simultaneitatea mai multor noxe etc. sînt factori care variază mult în funcţie de specificul atmosferei de lucru. De aici, necesitatea cunoaşterii multor metode rapide pentru determinarea aceleiaşi noxe şi aplicarea uneia sau alteia, în funcţie de factorii arătaţi, fapt care a fost permanent în atenţia autorilor. Metodele rapide de determinare a substanţelor din aer se pot grupa, după principiile pe care le au la bază şi după tehnica determinării, în următoarele clase:

1. Colorimetrarea soluţiilor după scări-etalon.

2. Colorimetrarea cu folosirea hîrtiei indicatoare.

3. Colorimetria liniară cu folosirea tuburilor indicatoare.

În cazul metodelor rapide din prima clasă se arată detaliat modul de preparare a etaloanelor şi a soluţiilor de absorbţie. Pentru metodele din a doua categorie se dau amănunte privitoare la pregătirea hîrtiilor indicatoare îmbibate cu reactivii respectivi. Metodele rapide din ultima clasă sînt prezentate dezvoltat, precizîndu-se reactivii depuşi pe suportul pulverulent şi modul de preparare a tuburilor indicatoare. În toate cazurile se arată cu precizie mersul determinării şi modul de calcul, subliniindu-se totodată sensibilitatea metodei şi condiţiile de aplicare a acesteia.

În ultima parte a cărţii sînt prezentate analizoarele de gaze, semnalizatoarele de gaze, sau tipurile de aparate cu funcţionare automată. Sînt descrise analizoare optice, termochimice, electrochimice şi «tipurile universale». Pentru fiecare tip de analizor se precizează determinările care se pot face cu ajutorul lui, principiul de funcţionare şi modul de lucru pentru diferite determinări; de asemenea, se indică în fiecare caz bibliografia referitoare la amănunte constructive, limitele de concentraţii pentru determinare, sensibilitatea. Metodele colorimetrice rapide şi determinările cu ajutorul analizoarelor de gaze se referă la cele mai importante şi mai des întîlnite noxe din atmosfera industrială. Lucrarea este interesantă şi utilă pentru cei care se ocupă de probleme de toxicitate şi de protecţia muncii.

CRISTEA, G., MELEGA, C., CIUCĂ, P. şi TIMARU, F.

Proiectarea instalaţiilor tehnologice în industria chimică. Editura tehnică, Bucureşti, 1965, 470 p., 120 fig., 50 tabele, format 240 × 165 mm

Principiul de bază de la care au pornit autorii lucrării care se ocupă de problemele fundamentale ale proiectării în industria chimică este acela de a integra în munca de proiectare preocuparea pentru toate aspectele tehnice şi economice legate de o instalaţie tehnologică. Numai privind astfel problemele, printr-o documentare serioasă asupra tuturor acestor aspecte, proiectantul poate găsi soluţiile cele mai avantajoase care să corespundă nivelului actual al tehnicii. Acordînd o atenţie deosebită aspectelor economice ale problemelor tehnologice, autorii au meritul de a fi pus la dispoziţia celor interesaţi, pentru prima dată în literatura noastră tehnică, un material sistematizat şi destul de complet, care să cuprindă indicaţii de bază pentru alegerea tehnologiei unei instalaţii şi a regimului de lucru, definitivarea modului de îmbinare a operaţiilor în fluxul tehnologic, stabilirea necesarului de utilaje şi utilităţi, de personal şi transporturi etc.

Parcurgînd aceste prime capitole ale cărţii, cititorul capătă şi o privire de ansamblu asupra tuturor etapelor prin care trece un proiect pînă la realizarea obiectivului, factorii care intervin în elaborarea unui asemenea proiect, legislaţia la noi în ţară care reglementează întocmirea unei documentaţii complete necesare pentru realizarea investiţiilor. În carte sînt date numeroase indicaţii referitoare la dimensionarea tehnologică a instalaţiei sau pentru întocmirea unui ansamblu de montaj al instalaţiilor principale şi al instalaţiilor-anexă, întocmirea planului general etc. Desigur că sînt date numai principiile călăuzitoare, care să servească drept repere, deoarece în fiecare fabricaţie sînt condiţii speicifice de care trebuie să se ţină seama. Privind problemele în ansamblu, s-a urmărit a se scoate în evidenţă factorii economici şi cei tehnologici cu caracter general, particularizările putînd fi uşor de stabilit în fiecare caz. Au fost foarte atent luate în consideraţie toate problemele legate de tehnologie, începînd cu asigurarea materiilor prime, utilităţilor şi personalului terminînd cu instalaţiile de epurare a reziduurilor şi tehnica securităţii. De asemenea, au fost atent studiate elementele care intervin în economicitatea procesului tehnologic de la transporturi şi depozitare pînă la automatizare şi instruirea personalului. Tocmai această cuprindere integrală a tuturor aspectelor constituie un merit deosebit al cărţii. După analizarea tuturor acestor aspecte, capitolul consacrat întocmirii volumului «Producţia» din cadrul unui proiect reprezintă o sinteză reuşită a materialului expus în prima parte a cărţii.

În alte capitole sînt tratate probleme comune realizării fiecărei instalaţii din industria chimică: materialele de construcţie a aparaturii, conductele, armăturile, izolaţiile termice (şi încălzirea conductelor), principiile de montaj al conductelor, acordîndu-se un spaţiu mare compensatoarelor de dilatare. Sînt cuprinse aici elementele de bază pentru calculele privitoare la conducte şi compensatoare, ceea ce constituie un material deosebit de util şi complet pentru proiectare. Poate ar fi fost bine ca materialelor de construcţie folosite în industria chimică să li se fi acordat un capitol mult mai dezvoltat, în care să se fi arătat şi limitele de rezistenţă ale diverselor materiale, ca şi corespondenţa lor cu produse comerciale din străinătate. Prezentarea armăturilor şi compensatoarelor de dilatare este bine făcută, cuprinzînd numeroase referiri la STAS-uri şi subliniind limitele de utilizare.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Telex 243—Cendocchim. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET 1883

N'oubliez pas de renouveler votre abonnement à cette revue pour 1967. Vous pouvez vous adresser à cet effet, soit directement à CÀRTIMEX — P.O.B. 134—135, Bucarest-Roumanie, soit à l'une des firmes suivantes, qui vous assureront une livraison prompte:

ALBANIE	— Ndermarja Shtetnore e Botimeve, Tirana.
R. P. BULGARIE	— Raznoiznos 1, rue Tzar Assen — Sofia.
R. S. CZECHO-SLOVAQUIE	— Artia Ve Smeckach 30 — Praha I
R. P. D. COREENNE	— Chulphanmul — Phenian.
R. P. DE CHINE	— Waiwen Shudian, P.O.B. 88 — Peking
CUBA	— Cubartimpex, Calle Ermota 48 San Pedro — Habana.
R. D. ALLEMAGNE	— Deutscher Buch-Exp. u. Import, Leninstrasse 16, Leipzig 701.
R. P. MONGOLE	— Mongolgosknigotorg — Ulan Bator.
R. S. F. YOUGOSLAVIE	— Jugoslovenska Knjiga, Terazije 27 — Belgrad.
	— Forum, 1 Vojvode Misica — Novisad
	— Prosveta, Terazije 16/1 — Belgrad
R. P. POLOGNE	— Ruch, ul. Wilcza 46 — Warszawa.
R. P. HONGRIE	— Kultura, P.O.B. 149 — Budapest 62.
U.R.S.S.	— Mejdunarodnaia Kniga, Moscou — G — 200.
R. D. VIETNAM	— So Xunt Nhap Khap Sach Bao, Hai Ba Trung 32 — Hanoi.
ANGLETERRE	— Collet's Holdings Ltd. Denington Industrial Estate Wellingborough, Northants.
AUTRICHE	— Globus Bichvertrieb Salzgries 16 — Wien XX
BELGIQUE	— Du Monde Entier 5, Place St. Jean — Bruxelles.
FRANCE	— Messageries de la Presse Parisienne 111, Rue Réaumur — Paris 2.
SUISSE	— Pinkus & Cie. Froschaugasse 7 — Zürich.
FINLANDE	— Akateminen Kirjakauppa P.O.B. 128 — Helsinke.
ISRAEL	— Haiflepac Ltd. 11 Arlosoroff Street — Haifa
	— Lepac 15 Rambam Street — Tel Aviv.
ITALIE	— So. Co. Lib. Ri Export—Import Piazza Margana 33 — Roma
JAPON	— Nauka Ltd. 2 Kanda Zimbocho 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo
HOLLANDE	— Meulenhoff, Beulingstraat 2 — Amsterdam.
R. F. ALLEMAGNE	— Kubon & Sagner P.O.B. 68 — München 34.
	— W.E. Saarbach P.O.B. 1510 — 6, Köln.
NORVEGE	— Norsk Bogimport P.O.B. 3267 — Oslo•
PORTUGAL	— Libreria Buchholz, Lisabona — Avda. Liberdade.
ESPAGNE	— Libreria Herder, Calle de Balmos 26 — Barcelona.
SUEDE	— D.C. Fritze, Fredgatan 2 — Stockholm 16
U.S.A.	— Fam Book Service, 69 Fifth Avenue Suite 8 F — New York 10003 N.Y.
	— Continental Publications 111, South Mermanee Ave. St. Luis Missouri 63105.

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

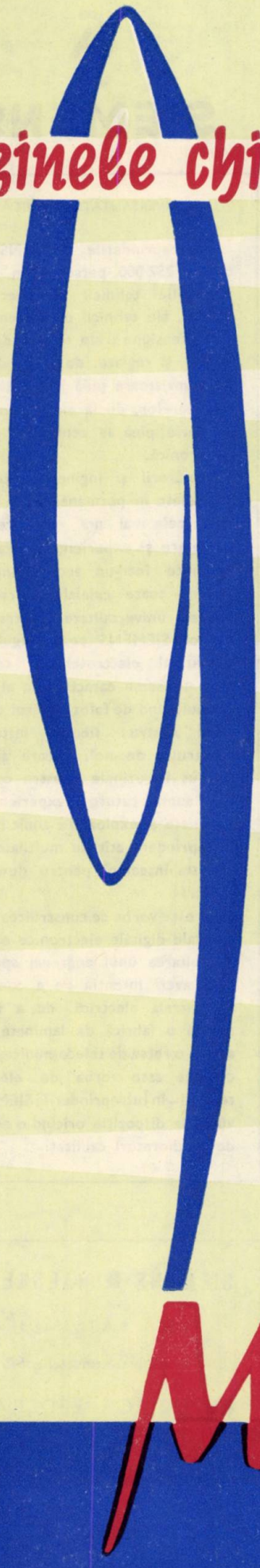
qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionées publient les résumées des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST. STR. ION GHICA, 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134—135

Uzinele chimice



Produse fitofarmaceutice

Insecticide prafuri

Heclotox 1,5% izomer gama H.C.H.; Heclotox 3% izomer gama H.C.H.; Duplitox 3% izomer gama H.C.H. + 5% D.D.T.; Detox 5% D.D.T.

Concentrate emulsionabile

Detox 25% D.D.T.; Lindatox 20% ixomer gama H.C.H.; Emtomoxan 10% izomer gama H.C.H.;

Raticide

Rozan; Antan 80% și 40%

Fungicide

Tiradin

Ierbicide

Diclordon sodic

Antigerminative

Cartofin

Produse anorganice tehnice și farmaceutice

Acid boric tehnic;
Acid boric farmaceutic;
Borax — calitate extra min. 99,5% $B_4O_7Na_2.10H_2O$;
Borax — calitate superioară min. 99% $B_4O_7Na_2.10H_2O$;
Borax calitatea I min. 96% $B_4O_7Na_2.10H_2O$;
Borax calitatea II min. 93,5% $B_4O_7Na_2.10H_2O$;
Clorură de bariu cristalizată;
Sulfat de bariu pastă; sulfat de bariu medicinal;
Hidroxid de bariu; sublimat corosiv

Stabilizatori pentru materiale plastice

Sulfat tribazic de plumb; săpun de plumb;
Stearat de plumb; stearat de calciu; stearat de cadmiu;
Stearat de bariu; stabiloplast

Săruri pentru tratamente termice

Săruri de revenire; săruri de călire

Săruri pentru tratamente termochimice

Săruri de acoperire

Produse antiincendiare

Pulvogen; praf unic special; praf unic obișnuit; ignifug textil

Insecticide și raticide, bunuri de larg consum

Insecticide soluții

Detox 25%; Deparatox; Plotox; Deparatox super;
Anofug super; Hortofor; Volotox

Insecticide prafuri

Toxid; Plotox; Puricid; Detatox; Furnitox; Deparatox

Raticide

Deratan; Rozitoc

Îngrășăminte — bunuri de larg consum

Îngrășăminte pentru pomi fructiferi; Îngrășăminte pentru legume; Îngrășăminte pentru flori; Îngrășăminte pentru plante citrice; Îngrășăminte pentru trandafiri

MAI

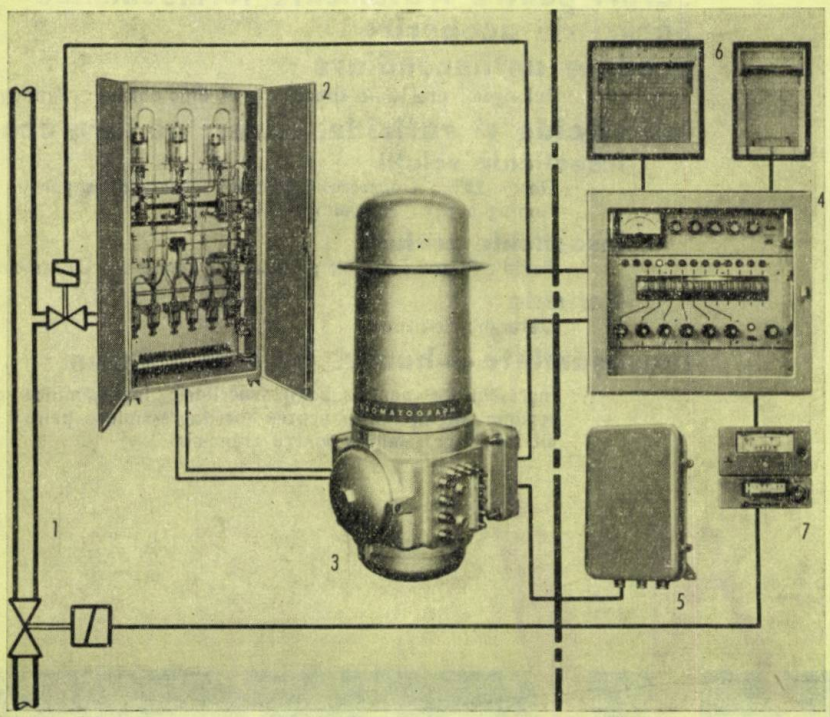
BUCUREȘTI
B-dul ION ȘULEA Nr. 246 bis
Telefon 21.20.80

ANALIZE AUTOMATE DE GAZE ȘI LICHIDE

Tendințele spre automatizarea proceselor de producție industriale duc la rezultate continuu înnoite în legătură cu dezvoltarea aparatelor și instalațiilor pentru tehnica de măsurare și reglare.
Din seria cromatografelor noastre cîștigă o importanță crescîndă pentru industria chimică întrebuințarea cromatografului procesual pentru controlul calității și purității. Cu ajutorul lui pot fi detectate în cursul procesului de producție deviațiile unui amestec de gaze sau lichide față de compoziția dorită, chiar la prima lor apariție. Prin intermediul unor aparate auxiliare, pentru evaluarea automată a analizei și adaptarea la regulatoare electrice sau pneumatice, cromatograful permite intervenția directă și luarea măsurilor necesare.
În instalațiile de producție analizatorul cromatografului procesual este interconectat direct în circuitul procesului de fabricație. El poate să cuprindă detectoare pentru conductibilitatea termică și pentru ionizarea flăcării în vederea analizei calitative si cantitative a gazelor și lichidelor, pînă la puncte de fierbere înalte. Desfășurarea analizei este comandată de un emițător de programare pentru maximum 12 fluxuri procesuale cu cîte 6 componente. Semnalul de ieșire al analizatorului se transmite unui aparat de valorificare digital lucrînd electronic într-o sală de comandă. Acesta determină parametrii caracteristici ai analizei și le pune la dispoziție sub formă de curenți continui proporționali de la 0 pînă la 50 mA, ceea ce corespunde mărimii semnalelor de intrare ale sistemelor unitare moderne de reglare, de exemplu sistemului nostru TELEPERM — TELEPNEU. Parametrii analizei pot fi preluați și în formă digitală, de exemplu pentru prelucrarea cu ajutorul unui calculator.

Schema principială a cromatografului procesual:

1 — fluxul procesual; 2 — aparate pentru prelucrarea probelor; 3 — analizatorul; 4 — partea de programare cu aparate cu schemă în puncte, emițătorul de program, aparatul valorificator digital; 5 — regulatorul de temperatură; 6 — înregistratorul de compensație cu linii și puncte; 7 — regulatoare, de exemplu ale sistemului TELEPERM—TELEPNEU.



SIEMENS

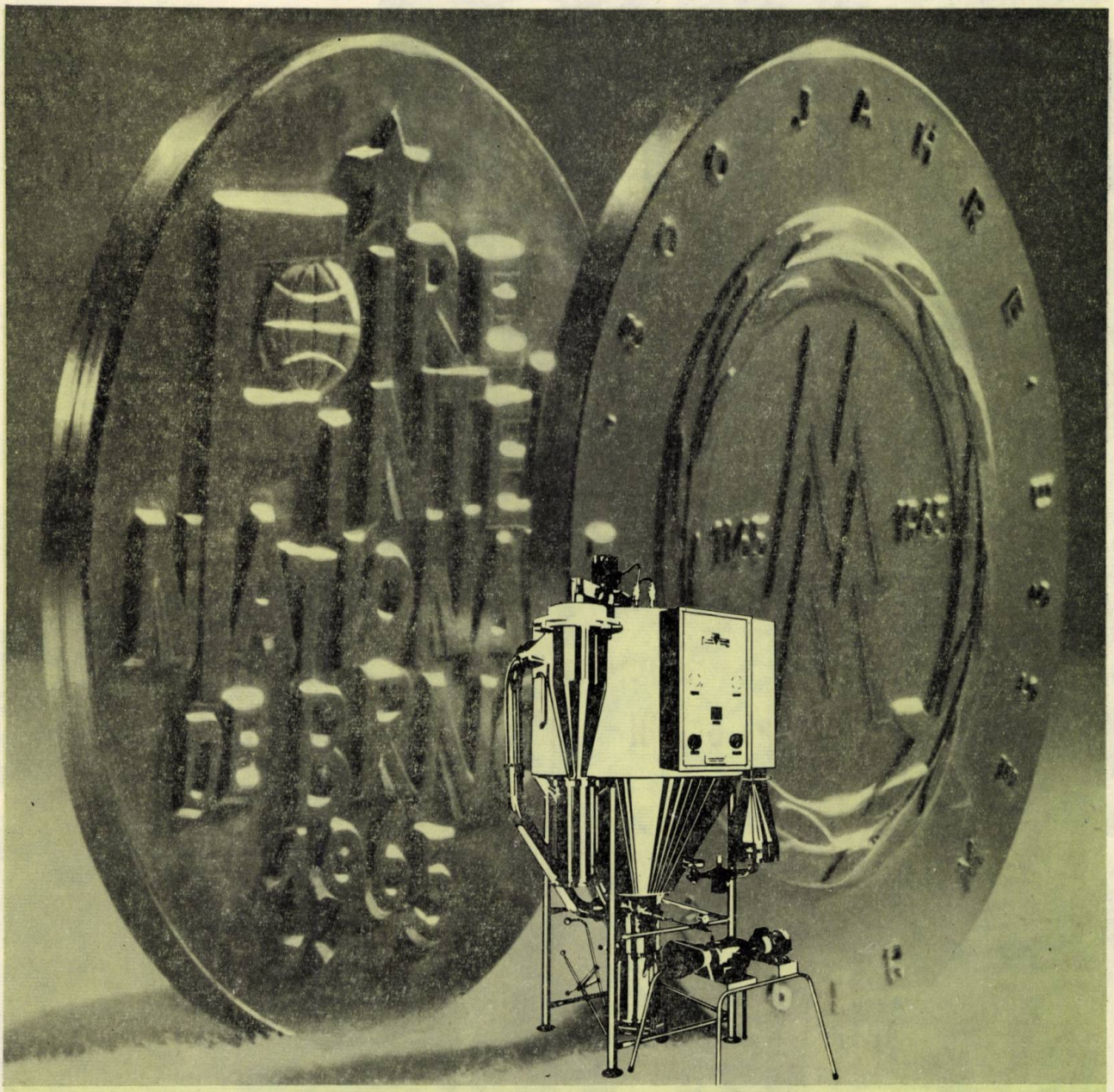
UNIVERSALITATE TEHNICĂ

În Întreprinderile SIEMENS lucrează 257 000 persoane în toate domeniile tehnicii de telecomunicație, ale tehnicii de curent de înaltă tensiune și ale tehnicii de măsurare și reglare, de la producția de tranzistoare pînă la construcția reactoarelor, de la electromotorul de serie pînă la centrala digitală electronică.
Cercetătorii și inginerii noștri se străduiesc în permanență să valorifice cele mai noi rezultate din cercetare și experiențele practice obținute într-un sector anumit, pentru toate celelalte sectoare. Această universalitate a Întreprinderilor SIEMENS pe întregul domeniu al electrotehnicii constituie un semn caracteristic al succesului, fiind de folos fiecărui client de-al nostru: fiecare instalație construită de noi, fiecare aparat produs în uzinele noastre constituie suma tuturor experiențelor cumulate și exploatate zilnic într-o întreprindere atît de multilaterală. Aceasta înseamnă pentru dumneavoastră:
Dacă este vorba de construirea unei centrale digitale electronice ori de dezvoltarea unui angrenaj special, dacă aveți intenția de a construi o centrală electrică, de a automatiza o fabrică de laminate, ori a mări o rețea de telecomunicație — oriunde este vorba de electrotehnică — în Întreprinderile SIEMENS vă stă la dispoziție oricînd o echipă de colaboratori calificați.

SIEMENS & HALSKE AG
7500 KARLSRUHE
Rheinbrückenstraße 50
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

27431 641

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



N.A. Minor Produktion -Flexible Bauart

a obţinut medaliile de aur la Leipzig şi Brno 1965

Această instalaţie corespunde necesităţilor de cercetare, dezvoltare şi producţie semiindustrială. Instalaţia permite o mai mare dezvoltare a posibilităţilor de exploatare a utilajului. Pulverizarea centrifugală sau mecanică poate fi utilizată în uscătoarele continue. Uscătoarele cu aer cald sînt dotate cu elemente de încălzire prin radiaţie. Construcţia comportă în afară de acestea şi elemente pentru filtrarea aerului.

A/S NIRO ATOMIZER

GLADSAXEVEJ 305 · SØBORG · KOPENHAGEN · DÄNEMARK · TEL.: 69 10 11 · TELEGR.: ATOMNIRO · FS 5603

fenol

Pentru industria materialelor plastice, fabricarea fibrelor artificiale, sinteza coloranților și semifabricatelor

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC
ȘI PRODUSE PETROCHIMICE
din orașul GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

Dizolvant în industria lacurilor și vopselelor, pentru fabricarea peliculelor cinematografice, a mătăsii artificiale, a sticlei organice și a substanțelor organice.

acetona

SOLVANTS FABRIQUÉS EN ROUMANIE
PRODUITS DE QUALITÉ SUPÉRIEURE

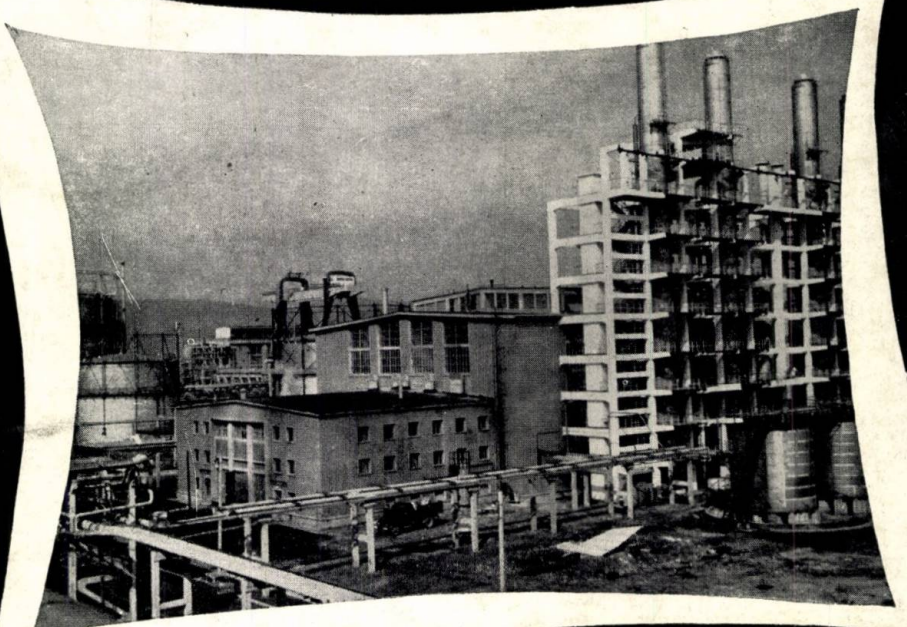
ACETONE
CHLOROFORME
TRICHLORÉTHYLÈNE
TÉTRACHLORÉTHANE

EXPORTATEUR :

CHIMIMPORT

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

BUCAREST — ROUMANIE
10, Bd. Republicii B.P. 525
Telex : 184 et 185 — Téléphone : 16.06.36
Télégrammes : CHIMIMPORT — BUCAREST



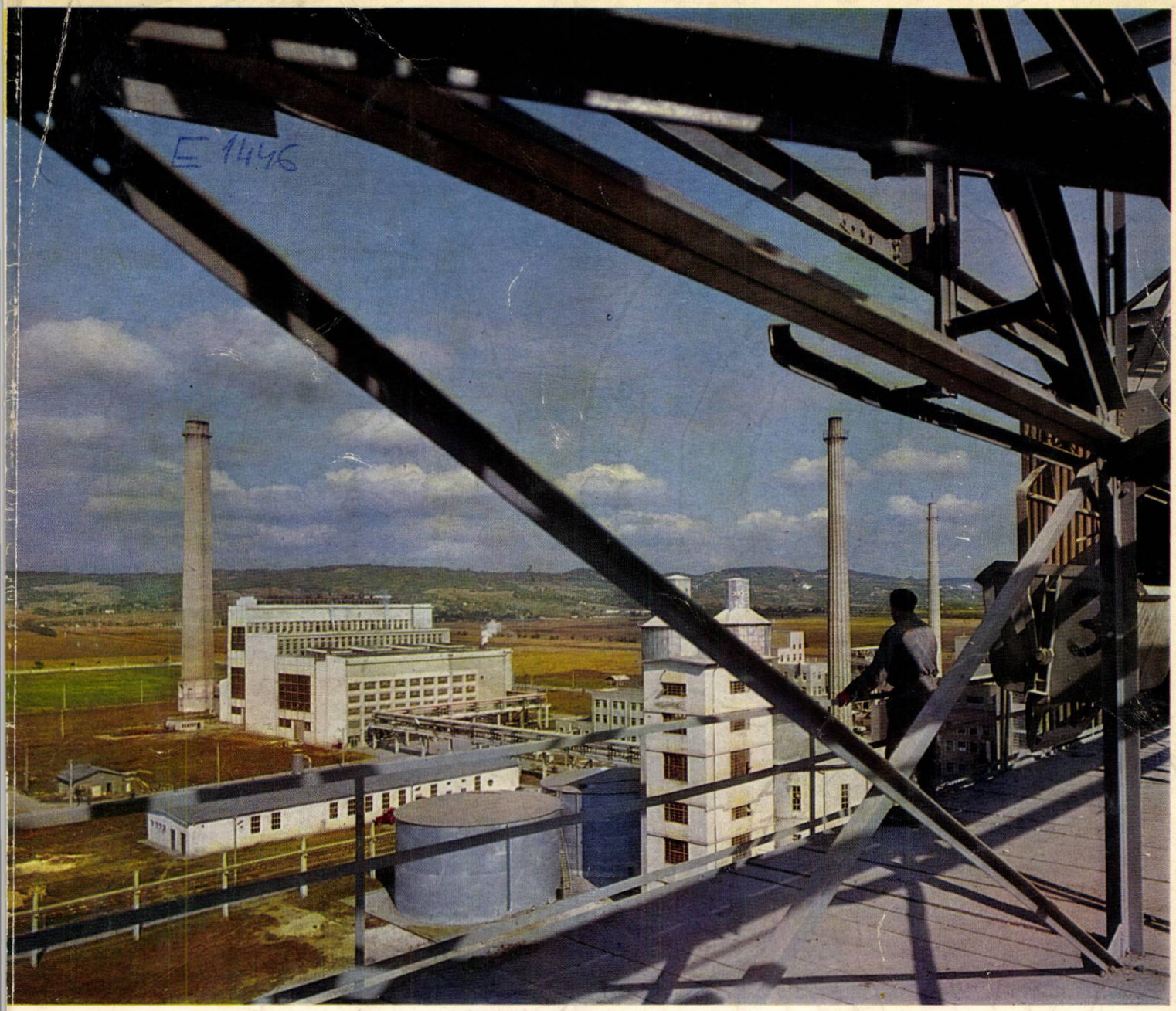
INDUSTRIALEXPORT

assure grâce aux Instituts et aux Usines spécialisés de Roumanie, la construction de FABRIQUES ET d'INSTALLATIONS CHIMIQUES en effectuant à cet effet:

- les travaux de recherche :
- l'elaboration des projets ;
- la livraison d'équipement et d'outillages ;
- le montage et la mise en fonction des installations ;
- la formation du personnel local d'exploitation

INDUSTRIALEXPORT

2, RUE GABRIEL PÉRI
BUCAREST — ROUMANIE
Téléphone 116 ✦ Telex 214



E 1446

REVISTA DE CHIMIE

SEPTEMBRIE 1966 BUCUREȘTI

9

Vol. 17, p. 519—582 ROMÂNIA

COLOROM

CODLEA

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

E1446

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

S. SERBAN, D. GOIDEA, I. DULDNER, M. BIRO şi E. DUTKAI — 519—522 — Obţinerea aminelor alifatice inferioare prin aminarea catalitică a metanolului, acetaldehidei şi acetonei

E. JELESCU, R. STOICA, E. MAURER, I. IVĂNESCU şi B. ALBRECHT — 523—526 — Alcoolul butilic polietoxilat — component auxiliari de mercerizare agenţilor

E. PALTIN, I. BADIU şi E. TEODORU — 527—531 — Esterii acidului β,β′-tiodipropionic. Despre s rolul lor în inhibarea autooxidării sub şi organice elor

E. DUTKAI — 532—536 — Aspecte termodinamice şi cinetice ale sintezei diaminei

I. SAMOIL şi V. APREOTESEI — 537—541 — Fabricarea tripolifosfatului de sodiu la Uzina chim. din Valea Călugărească

M. CONSTANTINESCU — 542—547 — Purificarea de oxid de carbon prin conversie cu vapori de apă a gazelor de sinteză obţinute prin cracarea metanului

A. PAVEL — 548—556 — Despre unele probleme privind antrenarea particulelor solide din stratul fluidizat

I. AL. CRIŞAN şi A. LAKATOS — 557—559 — Analiza complexonometrică a caolinului

F. SAHAROVICI şi P. PASCAL — 560—561 — Combustia în balonul cu oxigen aplicată la dozarea carbonului din substanţe organice

PROTECŢIA MUNCII

VL. LAMBRINO, P. BLIDARU şi A. TOMOV — 562—564 — Acţiunea toxică a insecticidelor de natură organofosforică şi atitudinea terapeutică

SCURTE COMUNICĂRI

G. BALICA şi M. SAVU — 565—566 — Contribuţii noi la dozarea CO_2 din soluţiile de M.E.A. (metoda complexonometrică)

D. BERŞADSCHI şi V. ŞTEFAN — 566 — Analiza prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a unor amestecuri de dizolvanţi utilizate la fabricarea carbonaţilor poliesterici

V. ŞTEFAN şi D. BERŞADSCHI — 566—567 — Urmărirea prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a obţinerii clorurii de izoamil primare

CRONICĂ — 568—569

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI — 570

DOCUMENTARE — 570—577

INFORMAŢII ECONOMICE — 578—579

CĂRŢI NOI — 580

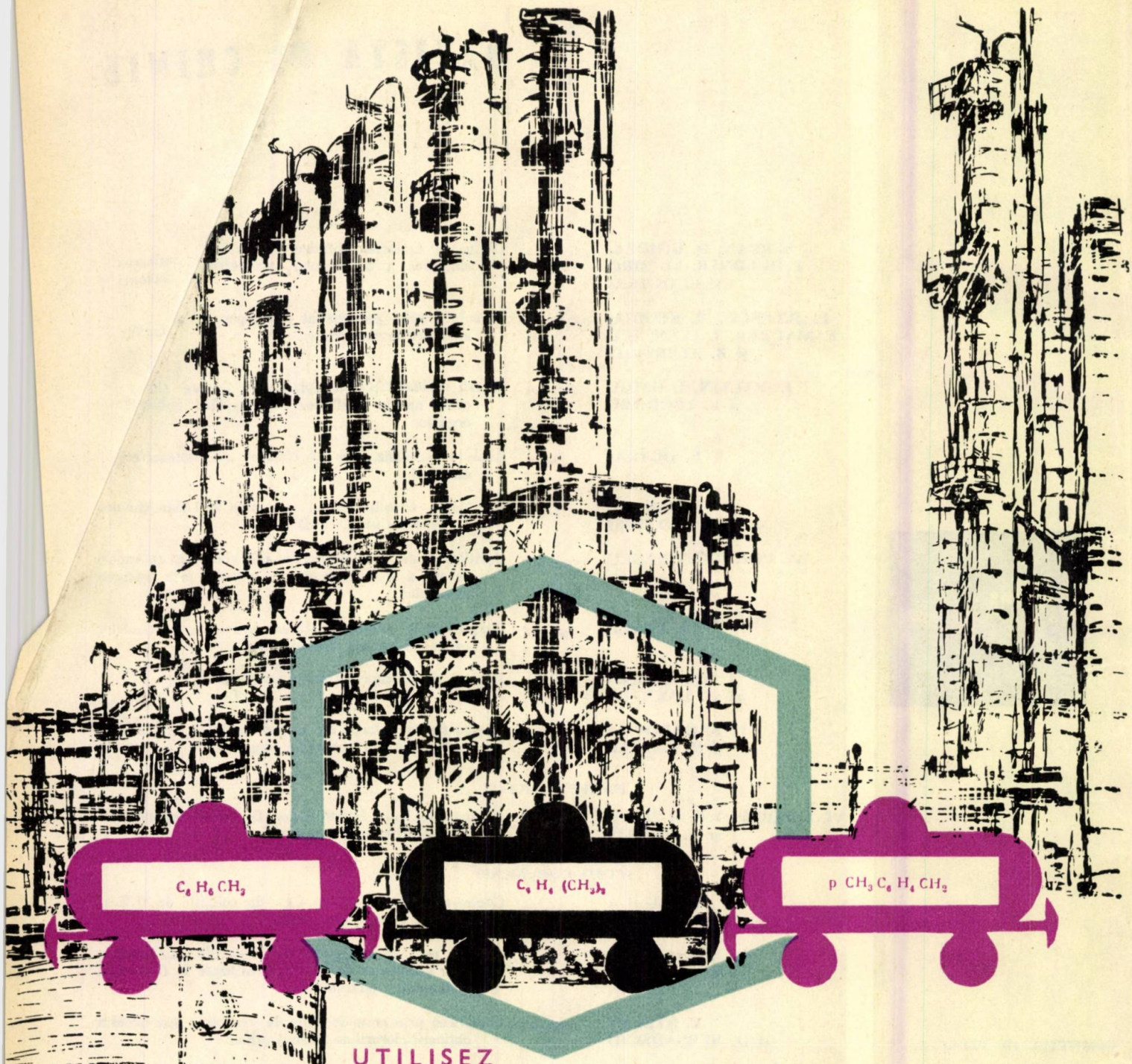
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă o vedere parţială a Uzinei de produse sodice — Govora.

The picture on cover I represents a partial view of the Govora Soda Products Works.

Снимок на первой обложке представляет частичный вид завода содовых продуктов Говора.



UTILISEZ

HIDROCARBURES AROMATIQUES
FABRIQUÉES EN ROUMANIE

TOLUENE + XYLENE + PARAXYLENE

PRODUITS SUPÉRIEURS DE L'INDUSTRIE
PÉTROCHIMIQUE ROUMAINE

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

10, Bd. Republicii B. P. 525; Telex: 184 et 185; Téléphone: 16.06.36
Télegrames: CHIMIMPORT—BUCAREST—ROUMANIE

Contents

S. ŞERBAN, D. GOIDEA, I. DULDNER, M. BIRO and E. DUTKAI,
The obtention of low-grade aliphatic amines by the catalytical amination of methanol, acetaldehyde and acetone 519

E. JELESCU, R. STOICA, E. MAURER, I. IVĂNESCU and B. ALBRECHT,
The polyetoxylated butylic alcohol as a component of the auxiliary mercerization agents 523

E. PALTIN, I. BADIU and E. TEODORU,
The esthers of the β,β′-thiodiproprionic acid. Their synthesis and role in inhibiting the self-oxidation of organic substances 527

E. DUTKAI,
Some thermodynamic and kinetic aspects of the ethylendiamine synthesis.... 532

I. SAMOIL and V. APREOTESEI,
The manufacture of sodium tripolyphosphate at the Chemical Works from Valea Călugărească 537

M. CONSTANTINESCU,
The carbon oxide purification by water vapour conversion of the synthesis gases obtained by methane cracking..... 542

A. PAVEL,
Some problems concerning the driving off of solid particles in the fluidified layer 548

I. AL. CRIŞAN and A. LAKATOS,
The complexometric analysis of kaolin 557

F. SAHAROVICI and P. PASCAL,
The oxigen-balloon combustion as applied to carbon determination in organic substances 560

LABOUR PROTECTION

VL. LAMBRINO, P. BLIDARU und A. TOMOV,
The toxic action of the insecticides of organophosphoric nature and the therapeutical attitude 562

BRIEF REPORTS

G. BALICA und M. SAVU,
New contributions to the CO_2 determination in the M.E.A. solutions (complexometric method) 565

D. BERŞADCHI. and V. ŞTEFAN,
The analysis by gas-liquid distribution chromatography of some solvent mixtures used to manufacture the polyesteric carbonates 566

V. ŞTEFAN and D. BERŞADSCHI,
Following by gas-liquid distribution chromatography the obtention of primary isoamyl chloride 566

CHRONICLE 568
NEWS FROM THE ENTERPRISES 570
DOCUMENTATION 570
ECONOMIC NEWS 578
NEW BOOKS 580

S. Serban, D. Goidea, I. Duldner, M. Biro, E. Dutkai: **The obtention of low-grade aliphatic amines by the catalytical amination of methanol, acetaldehyde and acetone**

The works carried out in laboratory and pilot installations in order to obtain methyl, ethyl — and isopropylamines are presented. The establishment of the optimum conditions for the preponderant obtention of one of the amines is followed by studying the important factors affecting the synthesis process such as temperature, ratio between reagents and contact time. The works carried out have been extended by including the influence of pressure on the synthesis of products, the study of the reaction product separation conditions, apparatus construction, corrosion neutralization of residual waters, analytical methods, etc. for both laboratory and pilot-installation stages.

Rev. Chim. 17, 9, p. 519
D. C. 547.233:66.095.832:547.261

E. Jelescu, R. Stoica, E. Maurer, I. Ivănescu and B. Albrecht: **The polyetoxylated butylic alcohol as a component of the auxiliary mercerization agents**

The mercerization agents based on sulphated alcohols C_8—C_6 (sodium salt) mixed with free alcohols (C_4—C_5 or C_6) present the disadvantage of producing variations in the composition of the float during the mercerization leading to an unwanted increase of the foaming power.
The addition of polyetoxylated butylic alcohol (polyethyleneglycolbutylether) to the mercerization agent eliminated these drawbacks and float with constant composition during mercerization and reduced foaming has been obtained.
The obtention conditions, the characteristics and evaluation of the non-ionic agents used to that end are presented.

Rev. Chim. 17, 9, p. 523
D. C. 547.264:677.862.352

E. Paltin, I. Badiu, E. Teodoru: **The esthers of the β,β′ — tiodipropionic acid. Their synthesis and role in inhibiting the selfoxidation of organic substances**

The paper presents a study concerning the synthesis of the ββ′ — thiodipropionic acid and established a technically and economically advantageous way of obtaining this intermediate widely used nowadays is the organic synthesis industry.
Referring to the utilization of its esters for inhibating the selfoxidation of the organic molecules and macromolecules the paper presents some considerations and the part played by sulphur in the composition of antioxidants in the stabilization process.

Rev. Chim. 17, 9, p. 527
D. C. 547.461'22:66.094.382:661.7

E. Dutkai: **Some thermodynamic and kinetic aspects of the ethylenediamine synthesis**

After describing the experimental installation for the synthesis and separation of ethylenediamine, the author presents some results by means of which it was possible to calculate the variation in the enthalpy, the enthropy and the free standard energy for the synthesis reaction of the ethylenediamine from dichlorethane and ammonia.
Since the calculus of the reaction speed constant shows that this reaction is characterised by a variable order, the method of Ullrich and Dietze is applied for the determination of the apparent order and reaction speed constant.

Rev. Chim. 17, 9, p. 532
D. C. 547.415.1.07:536.7

I. Samoil and V. Apreotesei: **The manufacture of sodium tripolyphosphate at the Chemical Works from Valea Călugărească**

The technological process used for manufacturing the phosphoric acid by moist way and the sodium tripolyphosphate is shortly presented. Some information is given concerning the chemical analysis and the physical characteristics of the apatite used, of the phosphoric acid and sodium orthophosphate solutions in the different stages of the technological process as well as of the finished product obtained. The difficulties met with after the commissionment of the works are described and so are the improve ments brought to the installation and to the technological process which contributed to the outpassing by 20 % of the designed production capacity and to the obtention of products whose quality si higher than expected.

Rev. Chim. 17, 9, p. 537
D. C. 661.635.68(498)

M. Constantinescu: **The carbon oxide purification by water vapour conversion of the synthesis gases obtained by methane cracking**

The conversion of CO in the dry gas as a means of purifying the synthesis gas from the carbon oxide and the removal of CO and CO_2 traces by the methanization process are presented.
The conversion reaction of CO with H_2O vapours is analysed from the thermodynamic and kinetic viewpoint and the optimum conditions favouring this reaction are established.
The industrial installations for CO conversion with water vapour are described.

Rev. Chim. 17, 9 p. 542
D. C. 66.067:662.763:546.262.3—31

A. Pavel: **Some problems concerning the carrying away of solid particles from the fluidifed layer**

After presenting some considerations concerning the phenomenon, the author determines the free gliding speed of solid particles for different flowing regimes. He then reviews the factors involved in the carrying away of the solid particles and analyses their influence in the light of recent research. The final part of the paper critically presents the empirical or semi-empirical calculus expressions established by several research workers from different countries, and also contains several variants for the practical solution of the problem of the carrying away of the solid particles from the fluidified layer.

Rev. Chim. 17, 9, p. 548
D. C. 66.096.5

Содержание

С. ШЕРБАН, Д. ГОЙДЯ, И. ДУЛДНЕР М. БИРО и Е. ДУТКАЙ:
Получение низших алифатических аминов каталитическим аминированием метанола, уксусного альдегида и ацетона..... 519

Е. ЖЕЛЕСКУ, Р. СТОЙКА, Е. МАУРЕР, И. ИВЭНЕСКУ и Б. АЛЬБРЕХТ:
Полиэтоксилированный бутиловый спирт — компонент вспомогательных средств для мерсеризации 523

Е. ПАЛЬТИН, И. БАДИЮ и Е. ТЕОДОРУ:
Эфиры ββ′ — тиодипропионовой кислоты. Их синтез и роль в ингибировании самоокисления органических веществ..... 527

Е. ДУТКАЙ:
Термодинамические и кинетические аспекты синтеза этилендиамина..... 532

И. САМОИЛ и В. АПРЕОТЕСЕЙ:
Производство триполифосфата натрия на химическом заводе Валя Кэлугэряска 537

М. КОНСТАНТИНЕСКУ:
Очистка синтез — газа, полученного крекингом природного газа, от окиси углерода путем конверсии водяным паром 542

А. ПАВЕЛ:
О некоторых вопросах увлечения твердых частиц из ожиженного слоя 548

И. АЛ. КРИШАН и А. ЛАКОТОШ:
Комплексометрический анализ каолина 557

Ф. САХАРОВИЧ и П. ПАСКАЛ:
Горение в колбе с кислородом применяемое к определению углерода из органических веществ 560

ОХРАНА ТРУДА

ВЛ. ЛАМБРИНО, П. БЛИДАРУ и А. ТОМОВ:
Токсичность фосфорорганических инсектицидов и терапевтическое отношение 562

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. БЭЛИКА и М. САВУ:
Новые вклады к вопросу определения CO_2 из МЭА (комплексометрический метод) 565

Д. БЕРШАДСКИЙ и В. ШТЕФАН:
Анализ смесей растворителей, используемых в производстве полиэфирных карбонатов способом распределительной хроматографии газ — жидкость 566

В. ШТЕФАН и Д. БЕРШАДСКИЙ:
Контроль получения первичного изоамилхлорида при помощи распределительной хроматографии, газ — жидкость 566

ХРОНИКА 568
НОВОСТИ ИЗ ПРЕДПРИЯТИЙ 570
ДОКУМЕНТАЦИЯ 570
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 578
НОВЫЕ КНИГИ 580

С. Шербан, Д. Гойдя, И. Дулднер, М. Биро и Е. Дуткай: **Получение низших алифатических аминов каталитическим аминированием метанола уксусного альдегида и ацетона,**

Представлены исследовательские работы на лабораторных и опытных установках ввиду получения метил-, этил- и изопропиламинов. Авторы преследовали установление оптимальных условий для предпочтительного получения одного из аминов, изучая важные факторы, влияющие на процессинтеза, а именно: температура, соотношение реагентов и время контакта. Работы были расширены, включая влияние давления на синтез продуктов, изучение условии разделения продуктов реакции, построение аппаратуры, коррозия, нейтрализация сточных вод, аналитические методы и т.д. как для лабораторной, так и для опытной стадий исследования.

Rev. Chim. 17, 9, p. 519
Д. К. 547.233:66.095.832:547.261

Е. Желеску, Р. Стойка, Е. Маурер, И. Ивэнеску и Б. Альбрехт **Полиэтаксилированный бутиловый спирт — компонент вспомогательных средств для мерсеризации,**

Средства мерсеризации на основе сульфатированных спиртов C_8—C_9 (натриевая соль) в смеси со свободными спиртами (C_4—C_8 или C_9) имеют недостаток что вызывают изменения в составе флоты во время мерсеризации, что ведет к нежелательному повышению вспенивания. Прибавка полиэтоксилированного бутилового спирта (полиэтиленгликольбутилэфир) к средству мерсеризации исключила эти недостатки. Получаемые флоты имеют постоянный состав во время мерсеризации и пониженную способность вспенивания.
Представлены условия получения, характеристика и оценка неионогенных ПАВ, используемых с этой целью.

Rev. Chim. 17, 9, p. 523
Д. К. 547.264:677.862.352

Е. Пальтин, И. Бадию и Е. Теодору: **Эфиры β, β′ — тиодипропионовой кислоты, Их синтез и роль в ингибировании самоокисления органических веществ,**

В работе представлен синтез β,β′— тиодипропионовой кислоты и установлен технико-экономически выгодный путь получения этого полупродукта, широко используемого в настоящее время в промышленности органического синтеза.
Указывая на использования сложных эфиров этой кислоты для ингибирования самоокисления органических молекул и макромолекул, в статье представлены соображения и механизм влияния серы в составе антиокислителей в процессе стабилизации.

Rev. Chim. 17, 9, p. 527
Д. К. 547.461'22:66.094.382:661.7

Е. Дуткай: **Термодинамические и кинетические аспекты синтеза этилендиамина,**

После окисления опытной установки для синтеза и отделения этилендиамина, представлены некоторые результаты, послужившие для вычисления изменения, энталпиии, энтроим и свободной стандартной энергии для реакции синтеза этилендиамина из дихолрэтана и аммиака. Имея в виду что вычисленная константа скорости реакции указывает на переменный порядок реакции, автор использует метод Ульриха-Дице для определения кажущихся порядкам и константы скорости реакции.

Rev. Chim. 17, 9, p. 532
Д. К. 547.415.1.07:536.7

И. Самоил и В. Апреотесей: **Производство триполифосфата натрия на химическом заводе Валя Кэлугэряска,**

Кратко представлена технологическая схема производства фосфорной кислоты по мокрому способу и риптолифосфата натрия, химический анализ и физические характеристики используемого апатита, растворов фосфорной кислоты и ортофосфатов натрия в различных стадиях процесса, а также конечного продукта.
Описаны трудности, появившиеся после пуска установки и усовершенствования, вносимые в установку и технологический процесс, которые способствовали повышению проектной производственной мощности более чем на 20% и получению продукта лучшего качества, чем предписанное проектом.

Rev. Chim. 17, 9, p. 537
Д. К. 661.635.68 (498)

М. Константинеску: **Очистка синтез — газа. полученного крекингом природного газа, от окиси углерода путем конверсии водяным паром,**

Представлена конверсия CO из сухого газа, как средство очистки синтез — газа от окиси углерода и удаления следов CO и CO_2 методом метанизации.
Реакция конверсии CO с водяным паром исследуется из термадинамической и кинетиреской точки зрения; установлены оптимальные условия проведения реакции. Описаны промышленные установки для конверсии CO водяным паром.

Rev. Chim. 17, 9, p. 542
Д. К. 66.067:662.763:546.262.3—31

А. Павел: **О некоторых вопросах увлечения твердых частиц из псевдосжижженного слоя,**

После описания ряда соображений относительно данного явления, определяется скорость свободного полета твердых частиц для различных режимов течения. Затем делается обзор факторов, определяющих процесс увлечения твердых частиц и анализируется влияние этих факторов в свете новейших исследований. В последней части работы критически и интерпретативно представлены эмпирические или полуэмпирические расчетные уравнения, разработанные исследователями различных стран, причем приводится несколько вариантов практического решения вопросау увлечения твердых частиц из псевдосжиженного слоя.

Rev. Chim. 17, 9, p. 548
Д. К. 66.096.5

Inhalt

S. ŞERBAN, D. GOIDEA, I. DULDNER, M. BIRO und E. DUTKAI
Die Erzeugung von niederen aliphatischen Aminen durch die katalytische Aminierung von Methanol, Acetaldehyd und Aceton 519

E. JOLESCU, R. STOICA, E. MAURER, I. IVĂNECU şi B. ALBRECHT
Der polyäthoxylierte Butylalkohol – ein Bestandteil der Mercerisierungs-Hilfsmittel 523

E. PALTIN, I. BADIU şi E. TEODORU
Die β,β′-Thiodipropionsäureester. Deren Synthese und Rolle in der Unterdrückung der Autoxydation von organischen Substanzen 527

E. DUTKAI
Thermodynamische und kinetische Aspekte der Synthese von Äthylendiamin 532

I. SAMOIL ŞI V. APREOTESEI
Die Herstellung des Natriumtripolyphosphats im Chemischen Werk Valea Călugărească 537

M. CONSTANTINESCU
Die Reinigung der durch das Spalten von Erdgas erhaltenen Synthesegase von Kohlenmonoxyd mittels Wasserdampfkonversion 542

A. PAVEL
Über einige Probleme der Mitreissung von festen Teilchen aus der Wirbelschicht 548

I. AL. CRIŞAN şi A. LAKATOS
Die komplexometrische Analyse des Kaolins 557

F. SAHAROVICI şi P. PASCAL
Die Verbrennung im Kolben mit Sauerstoff als Bestimmungsmethode des Kohlenstoffes in organischen Substanzen .. 560

ARBEITSSCHUTZ

VL. LAMBRINO, P. BLIDARU ŞI A. TOMOV
Die toxische Wirkung der phosphororganischen Insektizide und die therapeutische Einstellung 562

KURZREFERATE

G. BALICA ŞI M. SAVU
Neue Beiträge zur Bestimmung von CO_2 in MÄA-Lösungen (komplexometrisches Verfahren) 565

D. BERŞADSCHI şi V. ŞTEFAN
Die Analyse von bei der Herstellung von Polyestercarbonaten verwendeten Lösungsmittelgemischen durch Verteilungschromatographie gas-flüssig 566

V. ŞTEFAN şi D. BERŞADSCHI
Die Verfolgung der Herstellung von primären Isoamylchlorid durch Verteilungschromatographie gas-flüssig 566

CHRONIK 568

NACHRICHTEN AUS DEN UNTERNEHMEN 570

DOKUMENTIERUNG 570

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 578
NEUE BÜCHER 580

S. Şerban, D. Goidea, I. Duldner, M. Biro und E. Dutkai: **Die Erzeugung von niederen aliphatischen Aminen durch die katalytische Aminierung von Methanol, Acetaldehyd und Aceton**

Es werden die im Labor und Versuchsanlage durchgeführten Arbeiten zur Herstellung von Methyl-Äthyl- und Isopropylamin dargelegt.
Die Verfasser stellen die optimalen Bedingungen zur vorwiegenden Herstellung einer der Amine fest und untersuchten die wichtigen Faktoren, die den Syntheseverlauf beeinflussen, wie: Temperatur, Verhältnis zwischen den Reagenzien und Kontaktzeit. Die Arbeiten wurden erweitert und umfassten den Einfluss des Druckes auf die Synthese, das Studium der Trennungsbedingungen der Reaktionsprodukte, den Apparaturenbau, die Korrosion, die Neutralisierung der Abwässer, die Bestimmungsmethoden u.s.w. sowohl für das Laborstudium, als auch für die Versuchsanlagen.

Rev. Chim. 17, 9, p. 519
D. K. 547.233:66.095.832:547.261

E. Jelescu, R. Stoica, E. Maurer, I. Ivănescu und B. Albrecht: **Der polyäthoxylierte Butylalkohol — ein Bestandteil der Mercerisierungshilfsmittel**

Der Mercerisierungsmittel auf Basis von sulphatierten Alkoholen C_5—C_8 (Natriumsalz) im Gemisch mit freien Alkoholen (C_4—C_5 oder C_6) haben den Nachteil, dass sie zu Veränderungen in der Flottenzusammensetzung während der Mercerisierung führen und eine unerwünschte Erhöhung der Schaumbildung verursachen.
Der Zusatz von polyäthoxylierten Butylalkohol (Polyäthylenglycolbutyläther) zum Mercerisierungsmitttel schaltete diesen Nachteil aus und ermöglichte die Erhaltung einer Flotte mit konstanter Zusammensetzung und verminderter Schaumbildung.
Es werden die Herstellungsbedingungen, Charakteristiken und Bewertung der nichtionogenen oberflächenaktiven Mittel zu diesem Zweck dargelegt.

Rev. Chim. 17, 9, p. 523
D. K. 547.264:677.862.352

E. Paltin, I. Badiu und E. Teodoru: **Die β,β′ — Thiodipropionsäureester. Deren Synthese und Rolle in der Unterdrückung der Autoxydation von organischen Substanzen**

Die Arbeit beschreibt die Synthese der β,β′-Thiodipropionsäure und stellt einen technisch-wirtschaftlich vorteilhaften Weg zur Herstellung dieses heutzutage sehr viel gebrauchten Zwischenproduktes in der organischen grosstechnischen Synthese dar.
In Anbetracht der Verwendung der genannten Säureester als Inhibitoren der Autoxydation organischer Moleküle und Makromoleküle, werden im Artikel Betrachtungen über den Mechanismus des Einflusses des Schwefels in den Antioxydantien im Prozess der Stabilisierung dargelegt.

Rev. Chim. 17, 9, p. 527
D. K. 547.461'22:66.094.382:661. 7

E. Dutkai: **Thermodynamische und kinetische Aspekte der Synthese von Äthylendiamin**

Nach Beschreibung der Versuchsanlage zur Synthese und Trennung des Äthylendiamins, werden einige Ergebnisse die zur Berechnung der Veränderung der Enthalpie, Entropie und der freien Standard-Energie für die Synthesereaktion des Äthylendiamins aus Dichloräthan und Ammoniak dienten, dargelegt. Da sich aus der berechneten Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit erwies, dass diese Reaktion durch eine veränderliche Order gekennzeichnet ist, wurde die Methode von Ullrich-Dietze zur Bestimmung der scheinbaren Order und Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet.

Rev. Chim. 17, 9, p. 532
D. K. 547. 415. 1.07: 536. 7

I. Samoil und V. Apreotesei: **Die Herstellung des Natriumtripolyphosphats im chemischen Werk Valea Călugăreasca**

Es wird eine kurze Beschreibung des technologischen Prozesses zur Herstellung von Phosphorsäure durch das Nassverfahren und des Natriumtripolyphosphats gegeben, mit Hinweis auf die chemischen Bestimmungsverfahren und die physikalischen Charakteristiken des verwendeten Apatits, der Phosphorsäure-Lösungen und der Natriumortophosphate in den verschiedenen Phasen des Prozesses, sowie des erzeugten Endproduktes.
Die Verfassser erläutern die bei der Inbetriebnahme vorkommeden Schwierigkeiten, die Verbesserungen der Anlage und Technologie, welche zu einer Überschreitung der projektierten Produktionskapazität von über 20%, sowie zur Herstellung eines Produktes von besserer Qualität als im Projekt, führten.

Rev. Chim. 17, 9, p. 537
D. K. 661. 635. 68 (498)

M. Constantinescu: **Die Reinigung der durch das Spalten von Erdgas erhaltenen Synthesegase von Kohlenmonoxyd mittels Wasserdampfkonversion**

Es wird die CO-Konversion aus trockenen Gasen — ein Reinigungsmittel des Synthesegases von Kohlenmonoxyd, sowie von CO — und CO_2—Spuren durch Methanisierung — dargelegt.
Der Verfasser untersucht vom thermodynamischen und kinetischen Standpunkt die Konversionsreaktion von CO mit Wasserdampf und bestimmt die optimalen Bedingungen des Reaktionsverlaufes.
Es werden industrielle Anlagen zur Konversion von CO mit Wasserdampf beschrieben.

Rev. Chim. 17, 9, p. 542
D. K. 66. 067: 662. 763: 546. 262. 3—31

A. Pavel: **Über einige Probleme der Mitreissung von festen Teilchen aus der Wirbelschicht**

Nach einigen Betrachtungen über das untersuchte Phänomen, wird die freie Schwebegeschwindigkeit der festen Teilchen bei verschiedenen Fliessbedingungen bestimmt. Anschliessend werden die verschiedenen Faktoren, die die Mitreissung der festen Teilchen beeinflussen, auf Grund der neuesten Forschungsergebnisse, untersucht. Im letzten Teil des Artikels werden die von verschiedenen Forschern im Auslande festgelegten empirischen oder halbempirischen rechnerischen Beziehungen kritisch ausgewertet und einige praktische Lösungen für das Problem der Mitreissung von festen Teilchen aus der Wirbelschicht angegeben.

Rev. Chim. 17, 9, p. 548
D. K. 66. 096. 5

Sommaire

S. ŞERBAN, D. GOIDEA, I. DULDNER, M. BIRO et E. DUTKAI,
Obtention des amines aliphatiques inférieures par amination catalytique du méthanol, de l'acétaldéhyde et de l'acétone... 519

E. JELESCU, R. STOICA, E. MAURER, I. IVĂNESCU et B. ALBRECHT,
L'alcool butylique polyéthoxylé, composant des agents auxiliaires de mercerisage. 523

E. PALTIN, I. BADIU et E. TEODORU,
Esters de l'acide β,β′-thiodipropionique. Synthèse et rôle dans l'inhibition de l'auto-oxydation des substances organiques 527

E. DUTKAI,
Aspects thermodynamiques et cinétiques de la synthèse de l'éthylènediamine. 532

I. SAMOIL et V. APREOTESEI,
Fabrication du tripolyphosphate de sodium à l'Usine chimique de Valea Călugărească. 537

M. CONSTANTINESCU,
Epuration en oxyde de carbone, par conversion à la vapeur d'eau, des gaz de synthèse obtenus par cracking du méthane..... 542

A. PAVEL,
Quelques problèmes relatifs à l'entrainement des particules solides de la couche fluidisée. 548

I. AL. CRIŞAN et A. LAKATOS,
Analyse complexonométrique du kaolin 557

F. SAHAROVICI et P. PASCAL,
La combustion en ballon d'oxygène appliquée au dosage du carbone des substances organiques. 560

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

VL. LAMBRINO, P. BLIDARU et A. TOMOV,
Action toxique des insecticides de nature organophosphorique et attitude thérapeutique 562

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. BALICA et M. SAVU,
Nouvelle contribution au dosage de CO_2 des solutions de M.E.A. Méthode complexonométrique 565

D. BERSADSCHI et V. ŞTEFAN,
Analyse par chromatographie de partition gaz-liquide de mélanges de solvants utilisés dans la fabrication des carbonates polyesters..... 566

V. ŞTEFAN et D. BERSADSCHI,
Etude par chromatographie de partition gaz-liquide de l'obtention du chlorure d'isoamyle primaire 566

CHRONIQUE 568
NOUVELLES DES ENTREPRISES.... 570
DOCUMENTATION 570
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES.... 578
LIVRES NOUVEAUX..... 580

S. Şerban, D. Goidea, I. Duldner, M. Biro et E. Dutkai; **Obtention des amines aliphatiques inférieures par amination catalytique du méthanol, de l'acétaldéhyde et de l'acétone**

On présente les travaux effectués sur des installations de laboratoire et en pilote pour obtenir les méthyl, éthyl et isopropylamines.
On cherche à fixer les conditions optimales pour obtenir l'une des amines par prépondérance en étudiant les facteurs importants qui influent sur la marche de la synthèse tels que: température, rapport entre les réactifs, durée de contact. Les travaux effectués ont porté aussi sur l'influence de la pression sur la synthèse des produits, sur l'étude des conditions de séparation des produits de réaction, sur la construction de l'appareillage, sur la corrosion, sur la neutralisation des eaux résiduaires, sur les méthodes d'analyse, etc. aussi bien pour les phases de laboratoire que sur l'installation pilote.

Rev. Chim. 17, 9, p. 519
C. D. 547.233:66.095.832:547.261

E. Jelescu, R. Stoica, E. Maurer, I. Ivănescu et B. Albrecht: **L'alcool butylique polyéthoxylé, composant des agents auxiliaires de mercerisage**

Les agents de mercerisage à base d'alcools en C_5—C_8 sulfatés (sel de sodium) en mélange avec les alcools libres (en C_4—C_5 ou C_6) présentent l'inconvenient de donner des variations dans la composition de la flotte au cours du mercerisage, produisant ainsi une augmentation indésirable du pouvoir moussant. On a remédié à cet inconvénient par une addition d'alcool butylique polyéthoxylé (polyéthylène glycol butyléther) dans l'agent de mercerisage, la flotte obtenue ayant une composition constante au cours du mercerisage avec un faible moussage.
On présente les conditions d'obtention, les caracteristiques et l'évaluation des agents non ioniques utilisés à cette fin.

Rev. Chim. 17, 9, p. 523
C. D. 547.264:677.862.352

E. Paltin, I. Badiu et E. Teodoru: **Esters de l'acide β,β′ — thiodipropionique. Synthèse et rôle dans l'inhibition de l'auto-oxydation des substances organiques**

On présente une étude de la synthèse de l'acide ββ′ — thiodipropionique et l'on établit une voie technico-économique avantageuse pour l'obtention de cet intermédiaire beaucoup utilisé aujourd'hui dans l'industrie organique de synthèse.
En se référant à l'utilisation de ses esters dans l'inhibition de l'auto-oxydation des molécules et macromolécules organiques, on présente des considérations et un mécanisme sur le rôle du soufre dans la composition des antioxydants dans le processus de stabilisation.

Rev. Chim. 17, 9, p. 527
C. D. 547.461'22:66.094.382:661.7

E. Dutkai: **Aspects thermodynamiques et cinétiques de la synthèse de l'éthylènediamine**

Après une description de l'installation expérimentale de synthèse et de séparation de l'éthylènediamine, on présente quelques résultats qui ont permis de calculer la variation de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie libre standard pour la synthèse de l'éthylènediamine à partir du dichloréthane et de l'ammoniac. Comme le calcul de la constante de la vitesse de réaction montre que cette réaction est caractérisée par un ordre variable, on applique la méthode d'Ullrich et Dietze pour déterminer l'ordre apparent et la constante de la vitesse de réaction apparente.

Rev. Chim. 17, 9, p. 532
C. D. 547.415.1.07:536.7

I. Samoil et V. Apreotesei: **Fabrication du tripolyphosphate de sodium à l'Usine chimique de Valea Călugărească**

On présente brièvement le processus technologique utilisé dans la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide et du tripolyphosphate de sodium, en indiquant l'analyse chimique et les caractérisiques physiques de l'apatite utilisée, celles des solutions d'acide phosphorique et d'orthophosphates de sodium dans les différentes phases du processus technologique et celles du produit fini obtenu.
On montre les difficultés rencontrées après le démarrage et les améliorations apportées à l'installation et au processus technologique qui ont permis de dépasser de plus de 20% la capacité de production prévue et d'obtenir un produit de qualité supérieure aux prévisions du projet.

Rev. Chim. 17, 9, p. 537
C. D. 661.635.68 (498)

M. Constantinescu: **Epuration en oxyde de carbone, par conversion à la vapeur d'eau, des gaz de synthèse obtenus par cracking du méthane.**

On présente la conversion de CO du gaz sec comme moyen d'épuration du gaz de synthèse en oxyde de carbone et l'élimination des traces de CO et CO_2 par le procédé de méthanisation.
On analyse, du point de vue thermodynamique et cinétique, la conversion de CO par H_2O vapeurs et l'on établit les conditions optimales qui favorisent cette réaction.
On décrit les installations industrielles pour la conversion de CO à la vapeur d'eau.

Rev. Chim. 17, 9, p. 542
C. D. 66. 067: 662. 763: 546. 262. 3—31

A. Pavel: **Certains problèmes relatifs à l'entrainement des particules solides de la couche fluidisée.**

Après avoir présenté quelques considérations sur le phénomène proprement dit, on détermine la vitesse de planage libre des particules solides pour différents régimes d'écoulement. On passe ensuite en revue les facteurs déterminants du processus d'entrainement des particules solides et on analyse l'influence de ces facteurs à la lumière des récherches récentes. Dans la dernière partie du travail on présente de façon critique et interprétative les modes de calcul empiriques ou semi-empiriques établis par plusieurs chercheurs de différents pays; on indique de même quelques variantes pour la résolution pratique du problème de l'entrainement des particules solides de la couche fluidisée.

Rev. Chim. 17, 9, p. 548
C. D. 66.096.5

S. Şerban, D. Goidea, I. Duldner, M. Biro şi E. Dutkai

OBŢINEREA AMINELOR ALIFATICE INFERIOARE PRIN AMINAREA CATALITICĂ A METANOLULUI, ACETALDEHIDEI ŞI ACETONEI

Pentru obţinerea unor produse utilizate ca intermediari în sinteza organică, ca auxiliari în industria textilă şi a cauciucului sintetic sau în agrochimie, au fost studiate procesele de obţinere a alchilaminelor inferioare, şi anume metilamine, etilamine şi izopropilamine.

Încercările de a obţine metilamine prin aminarea catalitică în fază eterogenă a alcoolului metilic au dus la stabilirea unei tehnologii de fabricaţie prin care se obţine cu preponderenţă produsul cu cel mai mare debuşeu, respectiv dimetilamina [1].

Dacă în cazul metilaminelor a fost posibilă utilizarea alcoolului metilic, care este un produs ieftin şi de mare tonaj, pentru obţinerea etilaminelor şi a izopropilaminelor, utilizarea alcoolilor respectivi, examinată prin prisma bazei de materii prime şi a preţului de cost, nu este acceptabilă.

Din analiza variantelor posibile pentru obţinerea etilaminelor şi izopropilaminelor au fost alese cele prin amonoliza catalitică hidrogenantă în fază gazoasă a compuşilor carbonilici, acetaldehida, respectiv acetona.

Studiul obţinerii etilaminelor şi izopropilaminelor prin această variantă a fost efectuat luîndu-se în considerare o serie de catalizatori cu elemente active, nichel şi wolfram, sub formă de sulfuri, crom şi nichel sub formă de oxizi reduşi, nichel şi cupru Raney, şi ultimul tip nichel redus, toate aceste elemente fiind depuse pe diferiţi suporţi. Experimentările preliminare au dat rezultate bune în cazul catalizatorului de nichel — oxid de aluminiu, fapt care a dus la cercetări ulterioare privind modul şi condiţiile de preparare şi activare a catalizatorului, influenţa raportului nichel—oxid de aluminiu, unele relaţii dintre structură, activitate şi viaţa catalizatorului, modul de regenerare, modul de recuperare a nichelului din catalizatorul epuizat etc.

În final s-a ajuns la obţinerea unor catalizatori activi şi cu o viaţă îndelungată care fac posibilă utilizarea lor în procese industriale economice de obţinere a aminelor respective.

În cazul aminării metanolului, catalizatorul cu cele mai bune rezultate a fost acela pe bază de alumină.

În general, în cazul proceselor de aminare a alcoolilor, aldehidelor şi cetonelor la amine, din reacţii nu apare o singură amină, ci toate trei (mono-, di- şi triamina) în proporţii diferite, în funcţie de condiţiile de reacţie, urmărindu-se în general obţinerea cu preponderenţă a produsului cu cel mai mare debuşeu. Din această cauză este deosebit de importantă stabilirea condiţiilor de lucru pentru obţinerea acestui produs.

Reacţiile care au loc în cazul sintezei metil-, etil- şi izopropilaminelor pot fi reprezentate schematic după cum urmează:

— obţinerea monoaminelor:

$$CH_3OH + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + H_2O \quad (1)$$

$$CH_3CHO + NH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + H_2O \quad (2)$$

$$CH_3COCH_3 + NH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CHNH_2CH_3 + H_2O \quad (3)$$

— obţinerea diaminelor:

$$CH_3OH + CH_3NH_2 \rightarrow (CH_3)_2NH + H_2O \quad (4)$$

$$CH_3CHO + CH_3CH_2NH_2 + H_2 \rightarrow (CH_3CH_2)_2NH + H_2O \quad (5)$$

$$CH_3COCH_3 + CH_3CHNH_2CH_3 + H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3CHCH_3)_2NH + H_2O \quad (6)$$

În mod similar pot fi reprezentate şi reacţiile diaminelor la triamine.

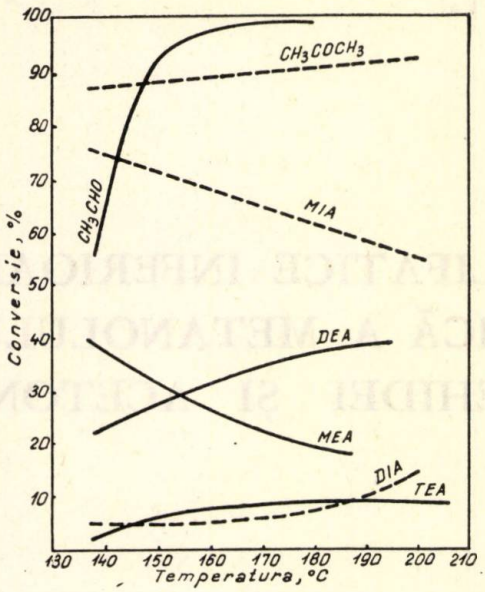


Fig. 1. Variaţia conversiei totale a acetaldehidei şi acetonei şi conversiile acestora în amine, în funcţie de temperatură.

Schema poate fi completată şi cu reacţiile de disproporţionare a triaminelor după modelul trimetilaminei:

$$(CH_3)_3N + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH \qquad (7)$$

Produsul brut obţinut din reacţia de aminare conţine cele trei amine (mono-, di- şi tri) în proporţii diferite, corespunzătoare condiţiilor de reacţie. Un obiectiv principal al cercetărilor întreprinse a fost stabilirea condiţiilor pentru a obţine cu preponderenţă una dintre amine.

Ca o primă constatare trebuie menţionat faptul că, dacă în cazul aminării metanolului şi acetaldehidei, în produsul de reacţie apar toate cele trei

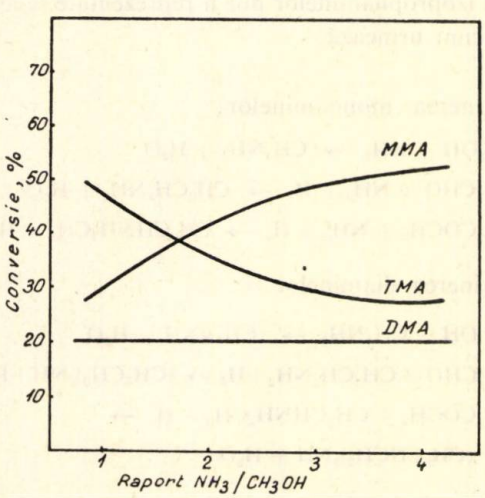


Fig. 2. Conversia metanolului în metilamine, în funcţie de raportul amoniac: metanol.

amine, în cazul aminării acetonei, în condiţiile de experimentare, triizopropilamina se formează în cantităţi foarte mici.

Instalaţiile de laborator şi pilot pe care s-au efectuat experimentările au fost constituite dintr-o parte de alimentare şi dozare a reactanţilor, urmată de partea de reacţie, constituită, la rîndul ei, dintr-un reactor mono- sau multitubular, încălzit electric, sau cu un purtător de căldură, reactor în care se află catalizatorul. Urmează sistemul de răcire şi condensare a produselor de reacţie şi acumularea acestora într-un recipient. La instalaţiile de laborator, partea finală a aparaturii a fost adaptată scopurilor analitice, iar, în cazul instalaţiilor-pilot, adaptarea s-a făcut pentru separarea şi purificarea prin rectificări a produselor de reacţie.

În reprezentarea curbelor experimentale pentru amine s-au adoptat următoarele notaţii: MMA —

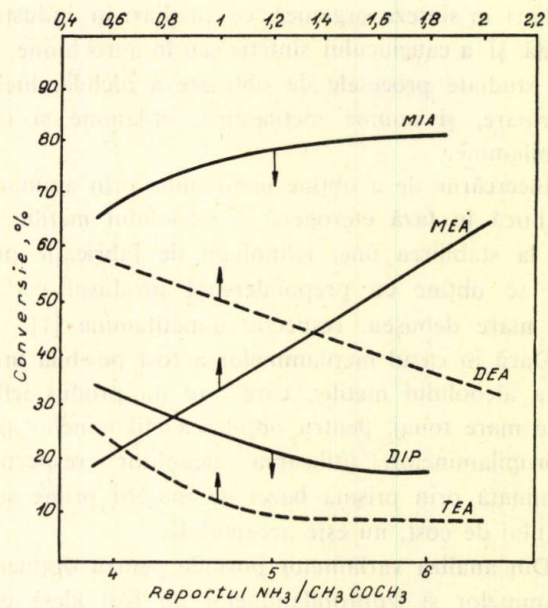


Fig. 3. Conversia acetaldehidei şi acetonei în etilamine, respectiv în izopropilamine, în funcţie de raportul amoniac: reactant organic.

monometilamină, DMA — dimetilamină, TMA — trimetilamină, MEA — monoetilamină, DEA — dietilamină, TEA — trietilamină, MIA — monoizopropilamină, DIA — diizopropilamină.

În procesele de aminare menţionate, temperatura are un rol important. Ea a fost studiată în intervalul care condiţionează menţinerea activităţii catalizatorului şi obţinerea unor conversii înaintate ale reactanţilor organici (alcool, aldehidă, cetonă).

În figura 1 sînt reprezentate variaţia conversiei totale a acetaldehidei şi acetonei, precum şi variaţia

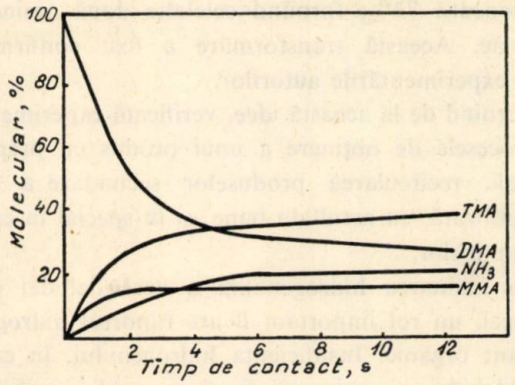


Fig. 4. Transformarea dimetilaminei în funcţie de timpul de contact [2].

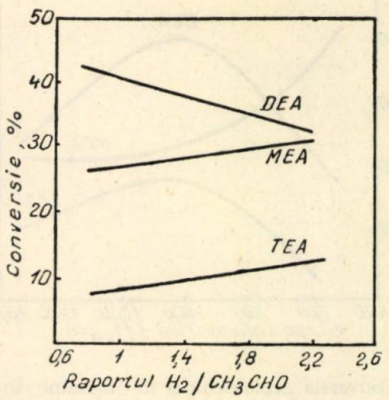


Fig. 5. Conversia acetaldehidei în amine, în funcţie de raportul hidrogen: acetaldehidă.

conversiei acestora în amine primare, secundare şi terţiare, în funcţie de temperatură.

Se observă că, o dată cu creşterea temperaturii, creşte conversia totală a reactantului organic, creşte conversia acestuia în amine secundare şi terţiare şi scade conversia lui în amine primare. Depăşirea unor temperaturi duce la diminuarea activităţii catalizatorului (dezactivîndu-l), favorizează reacţiile secundare cu formare de carbamat de amoniu, oxid, bioxid de carbon, metan, hidrogen etc.

Aceleaşi efecte se produc şi în cazul metilaminelor, însă intervalele de temperatură sînt decalate spre valori mai mari. La 200°C conversia metanolului este de circa 50%, la 400°C de circa 88% şi depăşeşte 95% la 420°C.

Un alt factor important care influenţează desfăşurarea procesului de sinteză îl constituie raportul dintre reactanţi. Dacă, în general, conversia totală a reactantului organic este puţin influenţată de raporturile dintre reactanţi, compoziţia produselor de reacţie, respectiv conversia reactantului organic în amine este influenţată esenţial. În figurile 2 şi 3 sînt prezentate diagramele conversiei metanolului, acetaldehidei şi acetonei în mono-, di- şi triaminele respective. La întocmirea diagramelor nu s-a ţinut seamă de produsul neconvertit sau convertit în produse secundare. Reiese că, o dată cu creşterea raportului amoniac: reactant organic, creşte conversia în monoamină şi scade conversia în triamină. Se mai poate observa că o creştere a raportului amoniac: reactant organic duce la o scădere a conversiei în diamină în cazul acetaldehidei şi acetonei, neinfluenţînd, însă, conversia în dimetilamină, în cazul metanolului, cu toate că s-a operat într-un interval mai larg. Scăderea concentraţiei amoniacului sub anumite valori favorizează reacţiile secundare. În cazul metanolului rezultă carbamat de amoniu, oxizi de carbon, hidrogen,

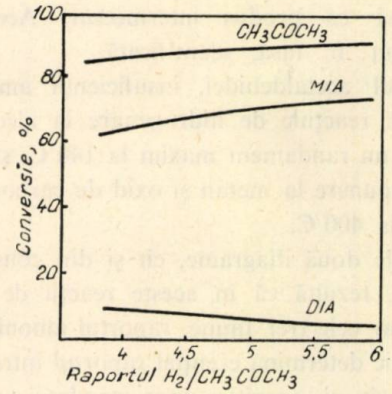


Fig. 6. Conversia acetonei în amine, în funcţie de raportul hidrogen: acetonă.

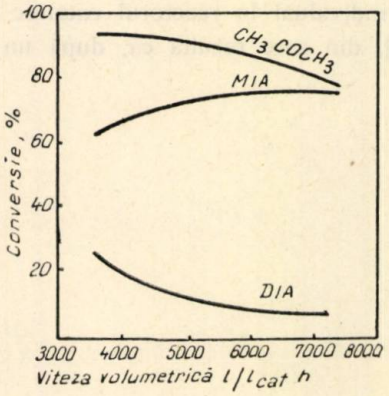


Fig. 7. Conversia totală a acetonei şi conversia ei în amine, în funcţie de viteza volumetrică.

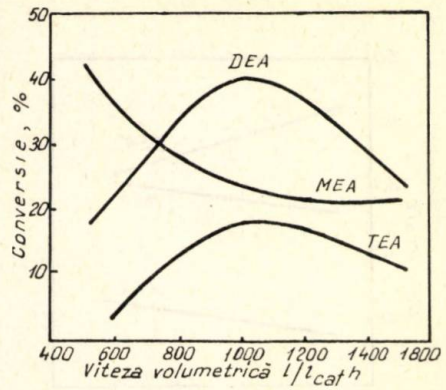


Fig. 8. Conversia acetaldehidei în etilamine, în funcţie de viteza volumetrică.

iar în cazul acetonei alcool izopropilic. Alcoolul izopropilic a fost identificat în produsele de reacţie chiar în condiţiile unui raport amoniac: acetonă ridicat şi se pare a fi produs intermediar de reacţie. Un alt tip al mecanismului de reacţie ar putea trece prin acetonimină ca produs intermediar. Acetonimina nu a putut fi, însă, identificată.

În cazul acetaldehidei, insuficienţa amoniacului favorizează reacţiile de hidrogenare la alcool etilic, reacţie cu un randament maxim la 140°C, şi reacţiile de descompunere la metan şi oxid de carbon, reacţie completă la 400°C.

Din cele două diagrame, cît şi din consideraţiile prezentate, rezultă că în aceste reacţii de aminare în care apar cele trei amine, raportul amoniac: reactant organic determină esenţial raportul între aminele rezultate, cît şi apariţia unor produse secundare, dînd, însă, posibilitatea alegerii condiţiilor, astfel încît din reacţie să apară cu preponderenţă una dintre amine, care interesează mai mult.

Pentru obţinerea cu preponderenţă a uneia dintre amine, în afară de stabilirea unor condiţii de reacţie optime, rezultate bune se obţin şi prin recircularea produselor cu o utilizare restrînsă. Deosebit de interesantă apare diagrama transformării dimetilaminei introduse individual în reactorul catalitic la 400°C (fig. 4) [2], din care rezultă că, după un timp de contact de 12 s, din dimetilamina introdusă reacţionează 73%, formînd celelalte două amine şi amoniac. Această transformare a fost confirmată şi de experimentările autorilor.

Pornind de la această idee, verificată experimental în procesele de obţinere a unui produs cu preponderenţă, recircularea produselor secundare a fost larg utilizată, cu rezultate bune, şi în special în cazul metilaminelor.

La aminarea hidrogenantă a acetaldehidei şi a acetonei, un rol important îl are raportul hidrogen: reactant organic. Insuficienţa hidrogenului, în cazul acetaldehidei, favorizează formarea aldehidamoniacului şi a bazelor Schiff, iar în cazul acetonei favorizează formarea nitrililor. Conversia reactantului organic este puţin influenţată de raportul hidrogen: reactant organic în limitele studiate. În figurile 5 şi 6 sînt reprezentate conversiile acetaldehidei, respectiv ale acetonei în amine, în funcţie de raportul hidrogen: reactant organic.

Un alt parametru studiat a fost timpul de contact, care influenţează atît conversia totală a reactantului organic, cît şi conversia reactantului organic în cele trei amine. Atît în cazul metanolului [1] cît şi în al acetonei, aşa cum se vede din figura 7, mărirea vitezei volumetrice în limitele intervalului studiat favorizează conversia în amine primare şi defavorizează conversia în amine secundare şi terţiare.

În cazul acetaldehidei (fig. 8), evoluţia sistemului în limitele intervalului studiat prezintă maxime pentru conversia în di- şi trietilamină, o descreştere şi apoi o stabilizare pentru monoetilamină.

Lucrările efectuate au fost extinse, studiindu-se şi influenţa presiunii asupra sintezei produselor, condiţiile de separare a produselor de reacţie, construcţia aparaturii, coroziunea, neutralizarea apelor reziduale, metodele de analiză etc., atît pentru fazele de laborator cît şi pe instalaţii-pilot.

Bibliografie

1. Şerban, S. În: Rev. Chim., 14, nr. 8, 1963, p. 451.
2. Issoire, I. În: Bull. Soc. Chem. France, nr. 11—12, noiemb.-dec. 1960, p. 2 004.

Eugenia Jelescu, Rodica Stoica, E. Maurer, Ileana Ivănescu, B. Albrecht

185313/67
LEFORDITVA

Alcoolul butilic polietoxilat— component al agenților auxiliari de mercerizare

Agenții neionici tip eteric (polietilenglicolalchileterii), cu lanț hidrocarbonat scurt și grad de polietoxilare redus, proveniți din reacția alcoolilor inferiori cu oxidul de etilenă, sînt agenți de suprafață, care păstrează caracterul de dizolvant [1] și hidrotrop al alcoolilor inițiali, avînd totodată tensiuni de vapori scăzute. Datorită acestor proprietăți prezintă interes pentru industria auxiliarilor textili.

În operația de mercerizare a bumbacului, în scopul de a da materialului textil suprafață lucioasă și rezistență mărită la rupere, se folosesc agenți auxiliari, care trebuie să confere flotelor de mercerizare udare completă, rapidă și omogenă. Totodată, se cere ca flotele de mercerizare să nu spumeze.

Pentru a corespunde acestor cerințe impuse de practica utilizării, se cere ca auxiliarul de mercerizare să conțină, pe lîngă agentul de udare propriu-zis, substanțe cu proprietăți hidrotrope și antispumante.

Tendința actuală de dezvoltare a agenților de mercerizare este de a înlocui produsele clasice pe bază de crezoli, care, deși se comportă bine, prezintă toxicitate mare în apele reziduale.

Un agent de mercerizare cu acțiune corespunzătoare din punctul de vedere al puterii de udare îl constituie amestecul de alcooli $C_5 - C_6$ sulfatați (sarea de sodiu) cu alcooli liberi (C_4, C_5 sau C_6), ultimii avînd în special rol de hidrotrop și antispumant. Folosirea acestui amestec produce variații în compoziția flotei, în timpul procesului de mercerizare, ducînd la creșterea marcată a puterii de spumare. Aceste variații în compoziția flotelor se datoresc, probabil, absorbției preferențiale ale alcoolilor liberi (în special a alcoolului *n*-butilic) pe bumbac, precum și volatilizării alcoolului *n*-butilic liber.

Adaosul de alcool *n*-butilic polietoxilat (polietilenglicolbutileter) în agentul de mercerizare a eliminat dezavantajele arătate, obținîndu-se flote cu compoziție constantă pe parcursul mercerizării și cu spumare redusă.

Partea experimentală

Agenții neionici de tip alcool butilic etoxilat cu 3—6 grupări oxietilenice s-au obținut prin polietoxilare în cataliza bazică a alcoolului *n*-butilic p.a. și tehnic (interval de fierbere 115—119°C, indice de refracție 1,3991/20°C) cu oxid de etilenă de puritate 98,5%.

Instalația micropilot în care s-au efectuat polietoxilările constă dintr-o autoclavă din V2A, cu capacitatea totală de un litru, prevăzută cu agitator acționat de o bobină de inducție, ventil de introducere a oxidului de etilenă, ventil de purjare (purjări cu azot), manta de încălzire, serpentină interioară de răcire, termocuplu, manometru și sistem de dozare a oxidului de etilenă, prevăzut, la rîndul său, cu manometru și ventil de purjare.

Reacția de polietoxilare s-a desfășurat în prima treaptă (adiția primului mol de oxid de etilenă) conform datelor din literatura de specialitate indicate pentru alcoolii inferiori [2, 3], respectiv la temperatura de 120—130°C. După adiția primului mol de oxid de etilenă, cercetările efectuate au arătat că este favorabilă creșterea temperaturii la 150—160°C. Presiunea s-a menținut la 1—1,5 kgf/cm²; s-a lucrat cu catalizatori de sodiu metalic (alcoxidul respectiv) și hidroxid de sodiu. Deși s-au obținut viteze de reacție mai mari, în cazul folosirii sodiului metalic (1% față de alcool), din considerente tehnologice s-a preferat utilizarea hidroxidului de sodiu.

În vederea stabilirii gradului de polietoxilare necesar pentru obținerea unui agent de suprafață cu

caracter de hidrotrop şi antispumant adecvat folosirii în flotele de mercerizare, s-au utilizat produse cu grad de polietoxilare de 3, 4 şi 5. Gradul de polietoxilare corespunde la numărul de moli de oxid de etilenă adiţionaţi, cunoscîndu-se că din reacţia de polietoxilare nu se obţin produse unitare, ci amestecuri de polimeri omologi, cu o repartiţie care corespunde formulei de distribuţie Poisson [4, 5].

Caracterizarea produselor sintetizate s-a efectuat prin determinarea indicelui de oxidril, a cifrei de tulburare (cm^3 soluţie 2% fenol folosiţi la titrarea unei soluţii de 0,5 g agent neionic în 5 cm^3 alcool etilic, pentru obţinerea unei tulburări maxime), a indicelui de refracţie şi a tensiunii superficiale (tensiometrul Le Conte de Noüy).

Caracteristicile produselor sintetizate se prezintă în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE ALCOOLULUI BUTILIC POLIETOXILAT CU NUMĂR VARIABIL DE GRUPĂRI OXIETILENICE

Grad de polietoxilare, *n*	Ind. OH, mg KOH/g		Cifra de apă, ml sol. 2% fenol	Tensiune superficială, dyne/cm 1% (20°C)	Indice de refracţie n_D^{20}
	teoretic	practic			
1	755	750	—	52,8	1,3991
2	345	330	—	40,2	1,4332
3	271	282	23,5	38,2	1,4399
4	224	217	24,2	36,5	1,4464
5	190	197	24,5	36,0	1,4532

În compoziţiile de mercerizare s-au studiat numai produsele cu grad de polietoxilare de 3, 4, 5, deoarece prezintă tensiunile superficiale cele mai scăzute.

Agenţii de mercerizare studiaţi au fost preparaţi pe baza unui amestec de sare de sodiu a alcoolilor $C_5 - C_6$ sau C_6 sulfataţi (alcoolii fiind proveniţi din hidrogenarea acizilor sintetici de la oxidarea parafinei sau alcooli Alfol), la care s-au adăugat cantităţi variabile de alcooli C_4, $C_5 - C_6$, C_6 şi alcool *n*-butilic polietoxilat, cu grad de polietoxilare de 3, 4 şi 5.

Amestecul de alcooli sulfataţi cu grad de sulfatare 70% s-a preparat prin sulfatarea alcoolilor cu acid sulfuric monohidrat, la temperatura de 30—40°C, timp de o oră, neutralizare cu soluţie de 25% hidroxid de sodiu şi separare de săruri prin extracţia cu 15% alcool *n*-butilic, faţă de masa de produs neutralizat.

Evaluarea agenţilor de mercerizare s-a efectuat determinîndu-se:

— puterea de udare, în soluţie de hidroxid de sodiu de 23,5%;

— stabilitatea flotei alcaline, conţinînd agentul de mercerizare;

— epuizarea flotei, respectiv determinarea puterii de udare în decursul operaţiei de mercerizare;

— spumarea flotei iniţiale şi în decursul epuizării.

Tabela 2

COMPOZIŢIA AGENŢILOR DE MERCERIZARE

Nr. probă	Compoziţie, %						
	produs rezultat din sulfatare-neutralizare		Alcooli liberi C_5-C_6, C_6 Alfol	Alcool butilic	Alcool butilic polietoxilat $n=3$	Alcool butilic polietoxilat $n=4$	Alcool butilic polietoxilat $n=5$
	pe bază de alcooli $C_5 - C_6$ din acizi sintetici	pe bază de alcooli tip Alfol					
1	95	—	—	5	—	—	—
2	95	—	5	—	—	—	—
3	85	—	—	15	—	—	—
4	90	—	—	—	—	—	10
5	85	—	—	—	—	—	15
6	92,5	—	—	2,5	—	—	5
7	90	—	5	—	—	—	5
8	85	—	5	5	—	—	5
9	85	—	5	—	—	—	10
10	85	—	—	5	—	—	10
11	85	—	5	—	—	10	—
12	85	—	—	5	—	10	—
13	81,5	—	6	—	12,5	—	—
14	73,2	—	5,5	11,3	10,0	—	—
15	—	100	—	—	—	—	—
16	—	81,5	6	12,5	—	—	—
17	—	81,5	6	—	—	—	12,5
18	—	77	6	—	—	—	17
19	—	78,5	9	—	—	—	12,5
20	—	78,5	9	—	—	12,5	—
21	—	78,5	9	—	12,5	—	—

Tabela 3

PUTEREA DE UDARE A PROBELOR, *1 — 21*
(compoziţia conform tabelei 2)

Nr. probă	Putere de udare (*s*) determinată din stratul inferior al flotei de mercerizare, după decantare timp de:		
	0 h	2 h	5 h
1	4,2	4,0	4,2
2	7,7	6,7	6,2
3	3,0	5,7	25,7
4	4,2	7,8	14,5
5	2,6	8,0	21,3
6	5,5	8,0	10,5
7	4,4	18,4	29,7
8	2,6	8,1	16,2
9	2,2	15,0	24,2
10	2,2	7,5	13,0
11	3,0	16,8	21,8
12	2,2	6,0	8,6
13	1,3	4,8	9,4
14	1,2	7,5	24,4
15	3,2	2,5	2,8
16	2,1	5,2	10,0
17	1,4	6,6	13,1
18	2,4	6,6	28,2
19	1,7	4,6	11,4
20	1,4	6,2	18,4
21	1,7	4,2	10,8

Puterea de udare (la 10 g/l agent de mercerizare în soluţie de NaOH 23,5%) s-a efectuat prin măsurarea timpului (în secunde), în care o jurubiţă de bumbac de 0,25 g, ataşată de o sîrmă de 0,25 g şi aşezată vertical pe suprafaţa soluţiei de mercerizare, pătrunde complet în lichid.

Stabilitatea flotei de mercerizare (implicit stratificarea ei în timp) s-a determinat indirect, prin măsu-

rarea puterii de udare într-o probă luată din stratul inferior al flotei după două și cinci ore.

Epuizarea flotei s-a determinat prin urmărirea scăderii puterii de udare a flotei, în funcție de cantitatea de bumbac tratată în ea, respectiv în 100 ml flotă se determină puterea de udare, apoi se introduc 5 g bumbac, care se mențin timp de 1 min, după care se determină din nou puterea de udare. Operația se repetă pe aceeași flotă, pînă în momentul în care flota nu mai prezintă suficientă putere de udare sau pînă cînd nu mai rămîne suficientă flotă pentru a mai determina puterea de udare. Rezultatele determinărilor se exprimă grafic.

Puterea de spumare s-a determinat inițial și pe parcursul mercerizării, respectiv după introducerea în flotă a 20 și 40 g bumbac; rezultatele s-au exprimat în ml spumă/10 ml soluție.

Rezultate și discuții

Compozițiile agenților de mercerizare studiați se redau în tabela 2.

Produsele rezultate din sulfatarea și neutralizarea alcoolilor $C_5 - C_6$ și, respectiv, a alcoolilor C_6 tip Alfol (care au intrat drept componentă fixă în agenții de mercerizare) au avut:

— substanță sulfatată 42%;

— alcooli liberi ($C_5 - C_6$, respectiv C_6) 8%;

— alcool *n*-butilic 30%.

Tabela 4

PUTEREA DE SPUMARE A PROBELOR, *1—21*
(compoziția conform tabelei 2)

I. Nr. probă	II. Puterea de spumare a flotei (ml spumă/10 ml soluție)		
	III. inițial	IV. după înmuierea a:	
		V. 20 g bumbac	VI. 40 g bumbac
1	9,0	9,0	12,5
2	7,5	7,5	10,0
3	7,0	7,0	8,5
4	1,0	2,0	2,0
5	2,5	1,0	1,5
6	2,5	2,5	3,0
7	2,5	1,5	2,5
8	1,0	1,5	2,0
9	1,0	1,0	1,5
10	2,0	1,5	2,0
11	1,5	1,5	2,0
12	1,5	1,5	2,0
13	0,5	1,0	2,0
14	0,5	0,5	1,0
15	5,5	6,5	14,0
16	0,5	6,0	11,0
17	1,0	1,0	2,5
18	1,0	1,0	1,5
19	1,0	1,0	1,5
20	1,0	1,0	1,5
21	1,0	1,0	1,5

În tabelele 3 și 4 sînt arătate rezultatele determinărilor puterii de udare și, respectiv, de spumare a

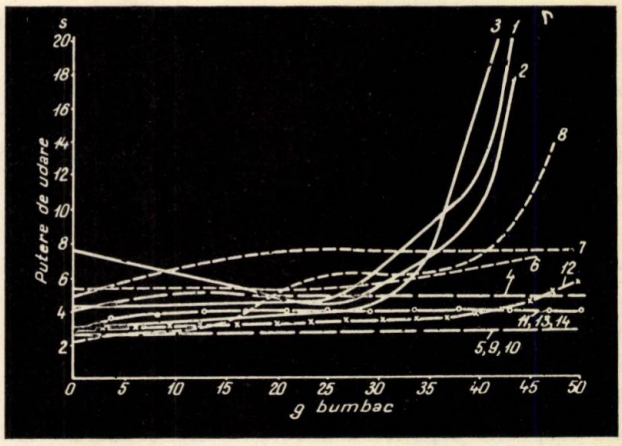


Fig. 1. Gradul de epuizare al flotei de mercerizare, în cazul folosirii produselor pe bază de alcooli C_5-C_6 din acizi sintetici (probele *1—14*, tabela 2).

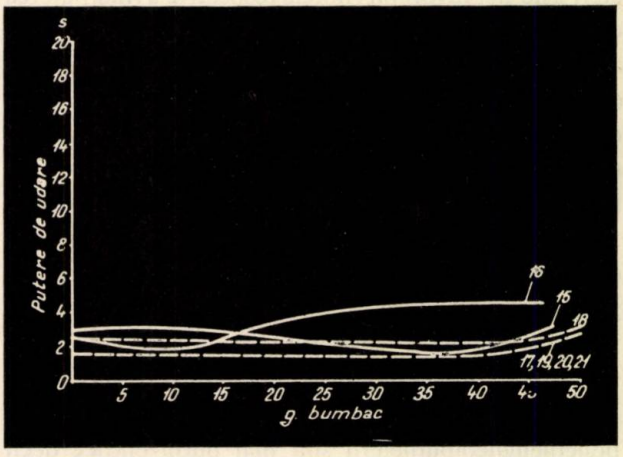


Fig. 2. Gradul de epuizare al flotei de mercerizare, în cazul folosirii produselor pe bază de Alfol (probele *15—21*, tabela 2).

produselor studiate, iar în figurile 1 și 2, determinarea gradului de epuizare a flotei obținute cu agenții de mercerizare studiați.

După cum rezultă din figurile 1 și 2, epuizarea flotei de mercerizare este sensibil redusă de prezența produselor polietoxilate (polietilenglicolbutileterilor):

— cea mai rapidă epuizare (între 25 și 35 g bumbac/100 mg flotă) o prezintă probele *1*, *2* și *3* fără produse polietoxilate;

— probele *6* și *7*, care conțin cîte 5% pentaetilenglicolbutileter și, respectiv, între 2,5 și 5% alcooli inferiori liberi, prezintă o epuizare a flotei mai puțin marcată;

— creșterea raportului între alcoolii inferiori liberi și produsele polietoxilate (proba *8*, cu 10% alcooli liberi și 5% pentaetilenglicolbutileteri) atenuează efectul produselor polietoxilate, epuizarea flotei avînd loc practic similar cu probele *1—3* (fără produse polietoxilate);

— dimpotrivă, scăderea raportului dintre alcoolii inferiori liberi și alcoolul *n*-butilic polietoxilat (probele *9—14*) are un efect favorabil, flotele nemanifestînd practic nici o epuizare, chiar la 50 g bumbac/100 ml flotă. În mod similar se comportă și produsele la care nu s-au adăugat alcooli inferiori (probele *4* și *5*).

Concluzia care se desprinde din aceste încercări este că adaosul de polietilenglicolbutileteri este favorabil din punctul de vedere al vitezei de epuizare a flotei de mercerizare, în timp ce adaosul de alcooli inferiori (C_4 sau $C_5 - C_6$) are un efect contrar. Prezența a mici cantități de alcooli liberi nu maschează efectul pozitiv al polietilenglicolbutileterilor; acest efect pozitiv scade, însă, pe măsura creșterii raportului dintre alcoolii inferiori liberi și polietilenglicolbutileterii.

Din punctul de vedere al puterii de spumare (tabela 4), efectul adaosurilor de polietilenglicolbutileteri este net favorabil (flotele respective avînd puterea de spumare redusă). În toate cazurile, este practic același în prezența alcoolilor inferiori liberi (probele *6—14*) și în absența lor (probele *4* și *5*). Spre deosebire de efectul alcoolilor inferiori liberi în absența polietilenglicolbutileterilor, acest efect se menține și pe parcursul utilizării flotei, în timp ce pentru probele *1—3*, puterea de spumare crește o dată cu creșterea cantității de bumbac tratat. În cazul probelor *4—14* puterea de spumare se menține practic constantă, valoarea inițială a spumării menținîndu-se și după tratarea a 40 g bumbac/100 ml flotă.

Din punctul de vedere al stabilității flotei (tabela 3) polietilenglicolbutileterii sînt mai puțin eficace decît alcoolii inferiori liberi; aceasta se reflectă prin faptul că puterea de udare, determinată din partea inferioară a flotei, descrește ceva mai puțin, în cazul probelor *1—3*, care nu conțin polietilenglicolbutileteri, comparativ cu probele *4—14*, care conțin polietilenglicolbutileteri. Totuși, așa cum rezultă din probele *4—14*, nu există o interdependență clară între conținutul de polietilenglicolbutileteri și descreșterea puterii de udare. Folosirea polietilenglicolbutileterilor, cu grad de polietoxilare între 3 și 5, duce la efecte similare, ceea ce face ca, din punct de vedere economic, să se prefere produsele cu grad de polietoxilare egal cu 3.

În linii mari, produsele pe bază de alcooli de tip Alfol se comportă similar cu probele corespunzătoare, conținînd alcooli de tipul $C_5 - C_6$.

În concluzie, pe baza rezultatelor obținute se consideră că, ținînd seamă de tot ansamblul proprietăților cerute agenților de mercerizare, un adaos de polietilenglicolbutileteri în compoziția auxiliarilor de mercerizare pe bază de alcooli $C_5 - C_6$ sulfatați este favorabil și duce la produse cu eficacitate crescută. Menționăm că asemenea agenți de mercerizare cu conținut de polietilenglicolbutileter sînt pe cale de a fi obținuți industrial la fabrica de lacuri și vopsele «Azur».

Bibliografie

1. * * * Brevet francez 1338886, oct. 1963. În: C.A. **60**, 1964, 4 347a.
2. Gee, G., Higginson, W. C. Plevesey, E. și Taylor, K. Y. În: J. Chem. Soc., 1953, p. 1 338.
3. Stockburgeer, C. J. și Brander, J. S. În: J.A.O.C.S., **40**, nr. 10, 1963, p. 590.
4. Flory, J. P. În: J.A.C.S., **62**, 1940, p. 1 561.
5. Flory, J. P. În: J.A.C.S., **62**, 1940, p. 1 064.

Edith Paltin, Iulia Badiu şi Elena Teodoru

ESTERII ACIDULUI ββ'-TIODIPROPIONIC

Despre sinteza şi rolul lor în inhibarea autooxidării substanţelor organice

Industria organică de sinteză, în plină dezvoltare pe ramuri, şi-a mărit obiectivele cu o gamă largă de intermediari şi auxiliari necesari altor industrii.

Dintre produscle organice dezvoltate în ultima vreme este şi acidul β,β'-tiodipropionic şi esterii săi. În amestecuri cu antioxidanţi, esterii acidului tiodipropionic sînt utilizaţi în industria alimentară pentru uleiuri şi grăsimi, în parfumerie, la stabilizarea vitaminelor.

Esterul 2-etilhexilic este utilizat ca inhibitor de coroziune. Esterul diizodeciltiodipropionic a fost propus ca plastifiant pentru policlorura de vinil.

Aceste utilizări şi încă altele au făcut necesar studiul pentru producerea lor într-o instalaţie experimentală pe bază de materii prime existente în ţara noastră.

Sinteza esterilor acidului β,β'-tiodipropionic

Pentru obţinerea acidului β,β'-tiodipropionic şi a esterilor corespunzători, literatura de specialitate descrie mai multe posibilităţi, schematizate astfel:

a) $CH_2=CHCN + Na_2S\cdot 9H_2O$ $CH_2=CHCN$ + vîscoză c)

b) $CH_2=CHCN + H_2S \rightarrow Cl—CH_2CH_2CN + NaHS$

$S(CH_2CH_2CN)_2$ d)

$CH_2=CH\cdot COOH + Na_2S\cdot 9H_2O$ (H^+ (HCl)) → (I) $NaS(CH_2)_2CO_2Na$ +

e) + $Br(CH_2)_2CO_2Na$

$S(CH_2CH_2COOH)_2$ f)

$HSCH_2CH_2CO_2H + O(CH_2)_2CO$ (II), H_2O → $HCl + S(CH_2CH_2CONH_2)_2$ tiocarbonaţi

g) + 2ROH h)

$S(CH_2CH_2CO_2R)_2$

(III)

Studiul realizat în laborator a urmărit mai multe procedee, alegîndu-se, dintre metodele prezentate pentru stabilirea parametrilor tehnologici, procedeul care porneşte de la acidul acrilic, respectiv nitrilul acrilic.

Sinteza s-a realizat prin condensarea sulfurii de sodiu cu nitrilul acrilic. Din reacţie a rezultat un intermediar, diciandietilsulfura. Acesta, supus unei hidrolize acide, trece în acidul corespunzător.

Acidul β,β'-tiodipropionic, prin esterificare cu alcooli alifatici, trece în diesteri. Cel mai cunoscut este dilauriltiodipropionat, denumit pe scurt DLTDP.

Dilauriltiodipropionaţii sînt utilizaţi în prezent în formulele de stabilizare a poliolefinelor. Importanţa lor constă în faptul că nu se poate conta pe o stabilizare termică a polipropilenei atît în prelucrarea cît şi în exploatarea acesteia, fără adaosul obligatoriu în receptură a minimum 1—2% esteri ai acidului tiodipropionic [1].

Intermediarul în sinteză — diciandietilsulfura — este utilizat ca dizolvant de extracţie a clorsilanilor şi la nichelarea plăcilor metalice. Acidul liber tiodipropionic este folosit în industria alimentară, ca stabilizator [2], în industria farmaceutică, ca intermediar la fabricarea tiofenelor substituite [3], precum şi la stabilizarea vitaminei B_{12}.

În amestecuri cu antioxidanţii, esterii acidului tiodipropionic sînt utilizaţi în industria alimentară, pentru stabilizarea uleiurilor şi grăsimilor, a parfumurilor şi a vitaminelor. Esterul 2-etilhexilic este folosit şi ca inhibitor de coroziune. Esterul diizodeciltiodipropionic a fost propus ca plastifiant pentru policlorura de vinil.

Studiul unei tehnologii de reacţie pentru sinteza acidului β,β'-tiodipropionic şi a esterilor săi

Obţinerea esterilor are loc în trei faze distincte:

— condensarea nitrilului acrilic cu sulfura de sodiu:

$$\underset{\text{nitril acrilic}}{2CH_2=CHCN} + \underset{\text{sulfură de sodiu}}{Na_2S\cdot 9H_2O} \rightarrow \rightarrow S\begin{matrix}CH_2—CH_2—CN\\ CH_2—CH_2—CN\end{matrix} + 2\ NaOH \quad (1)$$

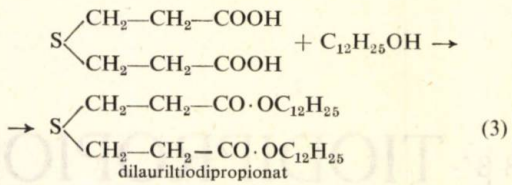
diciandietilsulfură

— hidroliza diciandietilsulfurii cu HCl apos:

$$S\begin{matrix}CH_2—CH_2—CN\\ CH_2—CH_2—CN\end{matrix} + 2HCl + 4H_2O \rightarrow \rightarrow S\begin{matrix}CH_2—CH_2—COOH\\ CH_2—CH_2—COOH\end{matrix} + 2NH_4Cl \quad (2)$$

acid β,β'-tiodipropionic

— esterificarea acidului cu alcool lauric:



(3)

dilauriltiodipropionat

Tehnologic, fabricarea esterilor acidului β,β'tiodipropionic comportă următoarele operaţii:

— prepararea diciandietilsulfurii (condensarea);
— separarea diciandietilsulfurii din mediul de reacţie;
— hidroliza diciandietilsulfurii;
— filtrarea acidului β,β'-tiodipropionic;
— recristalizarea produsului brut;
— uscarea ;
— esterificarea acidului cu alcoolul lauric;
— purificarea esterului obţinut.

Condensarea nitrilului acrilic cu sulfura de sodiu are loc în soluţie apoasă la temperaturi relativ scăzute, de 18—28°C. Diciandietilsulfura formată se izolează din soluţie prin răcire şi filtrare sau decantare la temperatura de 26—30°C. Are loc separarea fazei organice de cea anorganică. O variantă pentru obţinerea unui dinitril de puritate avansată este extracţia acestuia cu benzen, uscarea pe sulfat de sodiu şi apoi distilarea la presiune atmosferică, pentru îndepărtarea benzenului. După devolatilizare, produsul intermediar se poate distila în vacuum la circa 2 mm col. Hg, între 160 şi 175°C. Deoarece acestea sînt operaţii dificile şi neeconomice, s-a căutat să se simplifice procedeul, adoptîndu-se soluţia cu decantarea simplă, fără pierderi mari, solubilitatea diciandietilsulfurii în mediul de reacţie fiind sub 0,4%.

O altă posibilitate s-a realizat prin răcirea amestecului de reacţie la 5—10°C, cînd diciandietilsulfura cristalizează şi se separă prin filtrare. Produsul cristalizat se spală de 2—3 ori cu apă rece, pentru a se îndepărta sulfura şi hidroxidul de sodiu rămaşi din amestecul de reacţie.

Fără a mai fi purificat prin extracţie şi distilare, intermediarul cu aspect uleios sau cristale aciculare (obţinute prin răcire) se introduce la hidroliză.

Sinteza diciandietilsulfurii (condensarea)

În faza de condensare s-a urmărit influenţa raportului molar între reactanţi, randamentul funcţie de diluţie şi s-au stabilit, printr-o serie de experienţe, timpul şi temperatura optimă de reacţie.

Reacţia are loc în soluţie apoasă la temperaturi relativ scăzute, adiţia nitrilului acrilic avînd loc treptat, după atingerea temperaturii necesare.

Variaţia timpului de adiţie nu este esenţială. S-a observat că adăugarea poate fi făcută şi în decurs de 10 min, timp necesar pentru a se obţine o bună dispersie. Apare însă clar că timpul de reacţie trebuie să fie de minimum 4 ore, pentru un randament maxim în dinitril (fig. 1).

Studiul preliminar a arătat că reacţia de condensare, care este exotermă, cere temperaturi scăzute, pentru a obţine randamente bune şi cît mai puţine reacţii secundare. Formarea produselor secundare poate începe chiar din perioada de adiţie, dacă nu se asigură o uniformizare a temperaturii sub 20°C. Dacă temperatura se ridică în decursul reacţiei pînă la 55°C, randamentul scade sub 50% (fig. 2).

Este foarte importantă răcirea cu apă, pentru a nu permite ridicarea temperaturii peste 30°C, conversiile optime fiind între 25 şi 30°C.

În aceste condiţii s-a studiat raportul molar şi s-a considerat, faţă de cantităţile luate stoichiometric, o variaţie a excesului fiecăruia dintre reactanţi. Această variaţie a permis să se stabilească conversia optimă pentru un exces mic de sulfură de sodiu, care apoi se elimină în fază apoasă.

Din tabela 1 rezultă, în condiţii date, randamentul în dinitril faţă de nitrilul acrilic. Se menţionează că s-a utilizat o sulfură de sodiu tehnică cu un conţinut între 27 şi 64%, cu multe impurităţi. Aceasta a fost mai întîi dizolvată la cald, filtrată, şi apoi introdusă în reacţie, după determinarea analitică a conţinutului în sulfură.

Între parametrii care s-au dovedit a avea o influenţă asupra randamentului este şi diluţia amestecului de reacţie, determinată şi în proiectarea instalaţiei.

Se observă că la diluţii mai mici de 38% şi mai mari de 68% randamentul scade.

În cursul studiului s-a mai realizat şi o înlocuire a materiei prime prin folosirea unor soluţii apoase

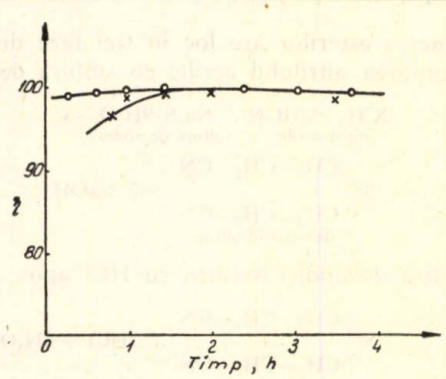


Fig. 1. Influenţa timpului asupra reacţiei de condensare:
o — timp de adiţie; x — timp de reacţie.

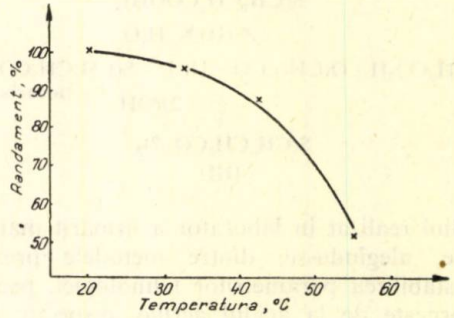


Fig. 2. Influenţa temperaturii asupra reacţiei de condensare.

cu conținut de sulfhidrat de sodiu 20—25% și cu alcalinitate mare, pînă la 20%, exprimată în NaOH. Aceste soluții sînt rezultate ca produse secundare într-o fabricație chimică.

Randamentele, ca și puritatea produsului, au fost întrutotul corespunzătoare, cu toate că diluția soluției cu care s-a lucrat a fost mai mare decît cea studiată experimental, în cazul folosirii soluției de Na_2S.

Purificarea diciandietilsulfurii

Din operația de condensare, dinitrilul rezultat este impurificat în parte cu sărurile anorganice existente în soluție sau formate în cursul reacției după separarea fazei organice de faza uleioasă.

Tabela 1

EXPERIENȚE CU Na_2S TEHNIC

Nr. crt.	Cantitatea materiei prime			Produsul obținut		Observații
	nitril acrilic	sulfură de sodiu	apă	dinitril,	randament,	
	moli	moli	moli	g	%	
1	1	0,38	10	27	50,6	exces nitril
2	1	0,40	8	28	54	exces nitril
3	1	0,52	8	60	86	exces nitril
4	1	0,52	10	65	93	exces sulfură
5	1,88	1,98	16	129	98	exces sulfură

Condiții de reacție:

Temperatura inițială (adiție)	16—18°C
Temperatura de reacție	25—35°C
Timp de adiție	5—10 min
Timp de reacție	2—2 1/2 ore

Pentru obținerea unui intermediar cît mai pur, se poate folosi următorul procedeu:

— extracția fazei uleioase cu benzen, decantarea și îndepărtarea benzenului prin distilare la presiune atmosferică;

— distilarea poate fi continuată la presiune redusă, de circa 2 mm col. Hg, și la circa 160—175°C, cu obținerea dinitrilului distilat.

Fiind vorba însă de un intermediar și ținînd seamă că solubilitatea diciandietilsulfurii în mediul de reacție este sub 0,4%, s-a renunțat atît la extracția cu benzen cît și la distilare.

Diciandietilsulfura s-a separat prin răcire la 5—10°C, cînd are loc cristalizarea acesteia. Produsul cristalizat este apoi filtrat și spălat de 2—3 ori cu apă rece, pentru a îndepărta sulfura și hidroxidul de sodiu rămase din reacție.

Decantarea produselor de reacție se poate face și direct. Stratul superior conține uleiul organic cu densitatea de 1,08—1,1; stratul inferior este o soluție alcalină cu urme de sulfhidrat de sodiu. Produsul organic se spală cu apă la 20—25°C de 2—3 ori, pentru a îndepărta urmele de sulfhidrat și alcalinitate; după separare se folosește ca atare mai departe la reacția de hidroliză.

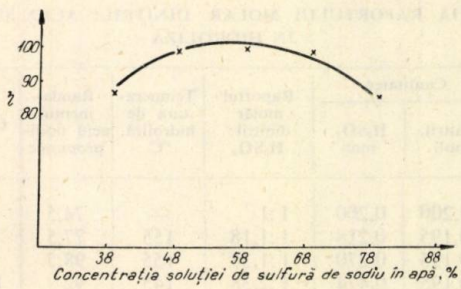


Fig. 3. Variația randamentului cu diluția la condensare.

Hidroliza diciandietilsulfurii

Hidroliza dinitrilului la acidul β,β'-tiodipropionic se face în soluție apoasă la un *p*H ridicat. Se pot folosi atît acidul clorhidric cît și acidul sulfuric în soluții apoase.

Studiul a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru hidroliză în ambele cazuri, pentru a putea compara, atît din punct de vedere economic, tehnologic, cît și al coroziunii, care dintre acizii minerali menționați este cel mai corespunzător.

a) În cazul hidrolizei cu acid clorhidric s-a stabilit o durată de 1—2 ore la 70—80°C, lucrîndu-se cu un raport molar de 3 moli HCl pentru un mol dinitril. S-a utilizat o soluție tehnică de HCl de circa 30%, obținîndu-se un randament de 97%. După recristalizare din apă, pentru a se îndepărta sărurile organice, a rezultat un produs alb cristalin, cu o puritate de 98,9%.

b) Hidroliza dinitrilului cu acid sulfuric a avut loc sub o agitare puternică, la temperaturi cu mult mai ridicate decît la utilizarea HCl. S-a observat de la început importanța concentrației acidului sulfuric, din cauza exotermicității reacției cu formarea unor produse secundare și a închiderii la culoare a produsului principal.

Concentrațiile acidului sulfuric sub 40% scad conversia și duc chiar la o imposibilitate a separării produsului de reacție din soluție.

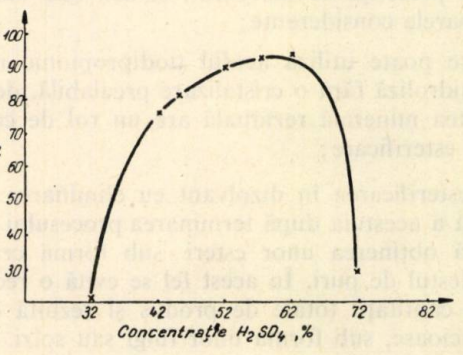


Fig. 4. Variația randamentului cu concentrația H_2SO_4 la hidroliză.

Tabela 2

VARIAȚIA RAPORTULUI MOLAR DINITRIL: ACID SULFURIC ÎN HIDROLIZĂ

Nr. crt.	Cantitatea		Raportul molar dinitril: H_2SO_4	Temperatura de hidroliză, °C	Randamentul acid tiodipropionic	Observații
	dinitril, moli	H_2SO_4, moli				
1	0,200	0,200	1:1	—	74,5	
2	0,195	0,218	1:1,18	155	77,5	
3	0,195	0,270	1:1,38	155	98,5	
4	0,195	0,474	1:2,38	145	92	Randament în produs cristalizat

Condiții de reacție:

Concentrația soluției H_2SO_4	62%
Timp de hidroliză	1 oră
Apă de diluție finală	4,5 moli

Concentrațiile acidului sulfuric peste 72% fac ca hidroliza să fie deosebit de greu de condus, din cauza exotermicității reacției. În acest caz, cantitatea de apă fiind insuficientă pentru a prelua căldura de reacție, temperatura ajunge la 170°C, mult peste cea optimă.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut la o temperatură de circa 130—140°C și la concentrații ale acidului sulfuric cuprinse între 50 și 60%.

Variația raportului molar acid sulfuric: dinitril a dus la stabilirea unui exces de acid care să corespundă la 1,38 moli H_2SO_4 pentru 1 mol diciandietilsulfură, la concentrația aleasă.

Randamentul după recristalizarea acidului β,β′-tiodipropionic din apă este de 92%. Prin recristalizare se îndepărtează aciditatea minerală și sărurile anorganice.

Obținerea esterilor acidului β,β′-tiodipropionic

Esterificarea a fost studiată în mai multe variante. S-au urmărit rezultatele folosind procedeul azeotropic cu antrenant, sau s-a făcut esterificarea fără dizolvant topitură la presiune obișnuită sau în vacuum.

Tehnologia propusă ca optimă a fost cea azeotropică în prezență de dizolvant, toluen sau xilen, pe următoarele considerente:

— se poate utiliza acidul tiodipropionic rezultat de la hidroliză fără o cristalizare prealabilă, deoarece aciditatea minerală reziduală are un rol de catalizator în esterificare;

— esterificarea în dizolvant cu eliminarea numai parțială a acestuia după terminarea procesului a făcut posibilă obținerea unor esteri sub formă cristalină albă, destul de puri. În acest fel se evită o recristalizare a cantității totale de produs și rezultă cristale albe lucioase, sub forma unor fulgi sau solzi.

O altă posibilitate de prelucrare a esterului brut constă într-o cristalizare în trepte în mediul de reacție, o filtrare a cristalelor depuse și apoi o precipitare cu apă din dizolvant a esterilor rămași în soluție.

Rezultate bune s-au obținut și prin esterificarea în vacuum (20—30 mm col. Hg presiune reziduală), cu alcooli, cu 14 atomi de carbon, respectiv alcooli C_{14}—C_{18}. Este însă necesar ca esterul să fie recristalizat din dizolvant.

Esterii acidului β,β′-tiodipropionic sintetizați în laborator și evaluați pentru stabilizarea polipropilenei, în comparație cu produsul din import, au fost cei corespunzători alcoolului lauric. S-a lucrat și cu alcooli alifatici rezultați din hidrogenarea catalitică a acizilor proveniți în procesul de oxidare a parafinelor, și anume fracțiunile C_8—C_9; C_{10}—C_{11}; C_{12}—C_{14}; și C_{16}—C_{18}.

În procesul de esterificare s-au comportat corespunzător. Evaluarea lor a permis obținerea de rezultate interesante.

Rolul esterilor acidului β,β′-tiodipropionic în inhibarea autooxidării substanțelor organice

Ne vom referi la una dintre utilizările principale ale acestor esteri, respectiv la calitatea de costabilizator în procesul de inhibare a distrugerii oxidative a substanțelor organice. Utilizarea acestora și mai ales a esterului dilauric, notat pe scurt DLTDP, pentru a preveni oxidarea alimentelor, a vitaminelor, a produselor petroliere și a produselor macromoleculare de tipul poliolefinelor, este în prezent bine cunoscută.

Se știe că inițierea proceselor de autooxidare este promovată de radicali liberi, respectiv inițiatori ai autooxidării. În absența acestora, activarea are loc datorită energiei de descompunere prin acțiunea căldurii, luminii, radiațiilor ionice. Se poate realiza o descompunere unimoleculară a substratului ca în fotooxidarea aldehidelor:

$$RCHO \xrightarrow{h\nu} RCO\cdot + H\cdot$$

sau o inițiere termică:

$$CH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2\cdot$$

Tabela 3

FORMULA DE STABILIZARE A POLIPROPILENEI

Antioxidant fenolic	%	DLTDP, %	Rezistența la oxidare în curent de aer la 150°C, h
Compus fenolic tip Topanol CA	0,1	—	50
Compus fenolic tip Topanol CA	0,1	0,25	1 920
Compus fenolic tip Topanol CA	0,5	—	250
Compus fenolic tip Santonox	0,1	—	310
Compus fenolic tip Santonox	0,1	0,25	1 400
Compus fenolic cu punte metilenică	0,1	—	100
Compus fenolic cu punte metilenică	0,1	0,25	1 250

În continuare are loc descompunerea peroxizilor și hidroperoxizilor, printr-o substanță corespunzătoare.

— Descompunerea peroxizilor:

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + OH \quad (4)$$

$$2ROOH \rightarrow RO\cdot + RO_2^{\cdot} + H_2O \quad (5)$$

$$\left.\begin{matrix} RO\cdot \\ RO \end{matrix}\right\} + ROOH \rightarrow \text{diferite produse} \quad (6)$$

$$ROOH \rightarrow \text{produse neradicalice} \quad (7)$$

Descompunerea peroxizilor poate avea loc prin combinarea lor cu diferite tipuri de molecule. Inhibarea procesului are loc prin întreruperea lanțului cu un antioxidant eficace de tipul fenolic (cu H labil), de exemplu JH.

Terminare:

$$RO_2\cdot + JH \rightarrow ROOH + J \quad (8)$$

Prin descompunerea peroxizilor poate avea loc și o întrerupere a lanțului:

$$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow \text{produse inactive} \quad (9)$$

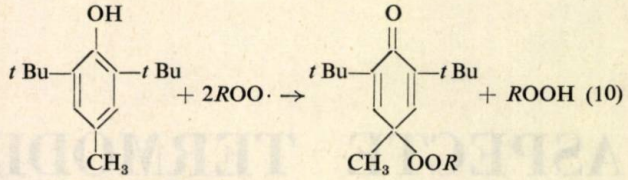
Descompunerea peroxizilor poate stagna oxidarea prin distrugerea acestora înainte ca să poată iniția lanțuri. Adiția, în prealabil, a unui inhibitor va preveni această oxidare și va proteja agentul de descompunere a peroxizilor. Paralel, descompunerea peroxizilor, reducînd sau încetinind inițierea, va reduce și consumul inhibitorului.

Pe aceste procese se bazează efectele sinergetice ale unor molecule organice cu rol diferit în stabilizare. Agentul de descompunere reacționează cu hidroperoxidul, inhibitorul captează radicalii liberi peroxi și se obține o eficiență cu mult crescută.

Sinergismul se mai manifestă prin capacitatea componentului sinergetic de a regenera antioxidantul primar (inhibitorul) sau a-l proteja, DLTDP este considerat — ca o concluzie a studiilor făcute — ca și alți compuși cu sulf, respectiv sulfide, ca fiind descompunători de peroxizi. S-a observat că atomul de sulf este centrul reactivității și că poziția acestuia în raport cu grupele esterice este importantă și chiar determinantă în eficacitatea sistemului.

Stabilizarea foarte bună a polipropilenei a fost realizată cu un amestec sinergetic format dintr-un antioxidant primar de tip fenolic și DLTDP, în proporție de circa 3 ori mai mare.

Se presupune că cea mai importantă funcție a inhibitorului fenolului este întreruperea lanțului prin complexarea acestuia cu radicali peroxi, cu un transfer de electroni de la fenol la peroxi-radicali:



antioxidant fenolic (Topanol)

Hidroperoxizii sînt capabili să se descompună și să inițieze noi radicali:

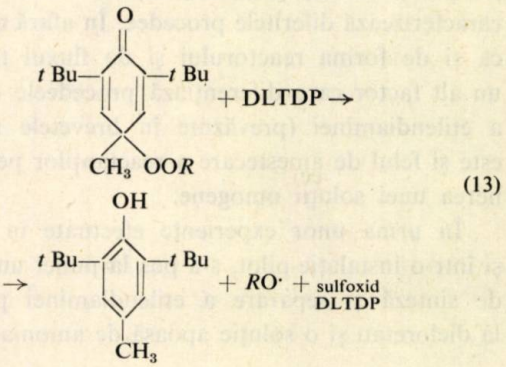
$$ROOH \xrightarrow[\text{termic}]{} RO\cdot + HO\cdot \quad (11)$$

În prezența unei sulfide are loc reacția acesteia cu hidroperoxidul:

$$ROOH + R-S-R \rightarrow ROH + R-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-R \quad (12)$$

sulfoxid

Reacția (13) a fost determinată experimental:



(13)

DLTDP sulfoxid nu a fost izolat, dar a fost considerat un intermediar în formarea acrilatului de lauril găsit în produsele de reacție. S-a conchis că sulfida are și un rol în regenerarea parțială a stabilizatorului fenolic.

Efectele practice ale stabilizării polipropilenei cu combinație sinergetică sînt date în tabela 3.

Bibliografie

1. *** În: Rubber Plastics Age, 1960, p. 1 269.
2. Schwal, A. W. și colab. În: J. Am. Oil Chemists Soc., 30, 1953, p. 413.
3. *** În: Ind. Chem., mai 1963, p. 231.
4. Kost, N. A. și colab. În: Vestnik, Moscou Univ., nr. 3, 1953, p. 235.
5. *** În: Amer. Cyanoxid Co. U.S. 2450634, 1948.
6. Ingold, K. V. În: Chem. Rev., 6, nr. 1, 1961, p. 563.

E. Dutkai

ASPECTE TERMODINAMICE ŞI CINETICE ALE SINTEZEI ETILENDIAMINEI

La baza procedeelor industriale de obţinere a etilendiaminei stă reacţia dintre dicloretan şi amoniac. În general dicloretanul se foloseşte sub formă tehnic pură, iar amoniacul ca soluţie apoasă de diferite concentraţii şi, în unele cazuri, chiar ca amoniac lichid. De aici rezultă deosebirile în condiţiile de reacţie (temperatură, presiune, raport molar etc.) care caracterizează diferitele procedee. În afară de acestea, ca şi de forma reactorului şi de fluxul tehnologic, un alt factor care diferenţiază procedeele de sinteză a etilendiaminei (prevăzute în brevetele respective) este şi felul de amestecare a reactanţilor pentru obţinerea unei soluţii omogene.

În urma unor experienţe efectuate în laborator şi într-o instalaţie-pilot, s-a pus la punct un procedeu de sinteză şi separare a etilendiaminei plecînd de la dicloretan şi o soluţie apoasă de amoniac de 30%.

Descrierea instalaţiei experimentale

Vaporii de amoniac sînt absorbiţi în apă, sub presiune, în coloana *1*. Soluţia de amoniac de 30%, care se obţine, este recirculată în coloană cu ajutorul pompei centrifuge *10*, fiind trecută prin răcitorul *16* pentru preluarea căldurii de dizolvare a amoniacului.

Coloana *1* este alimentată cu o cantitate de soluţie diluată de amoniac, provenită din coloana *2*, de către pompa centrifugă *11*. Amoniacul neabsorbit în coloana *1* este trecut printr-un ventil de laminare şi introdus în coloana *2*. Aici are loc o epuizare a amoniacului prin absorbţia lui în apă la presiune atmosferică. În coloana *2* se introduce cantitatea necesară de apă proaspătă. Soluţia diluată de amoniac este recirculată în coloana *2* cu pompa centrifugă *11*. Din soluţia concentrată de amoniac, o cotă-parte este trimisă de către pompa *10* prin filtrul *3* la pompa dozatoare *14*. Scopul filtrului *3* este de a reţine rugina sau alte impurităţi care ar putea deranja funcţionarea pompei dozatoare. Cu ajutorul acesteia, soluţia de amoniac este trecută sub presiune prin preîncălzitorul *17*, la amestecătorul de reactanţi *18*, unde se întîlneşte cu dicloretanul. Acesta, dintr-un rezervor, este trecut prin filtrul *3* şi aspirat de pompa dozatoare *15*. Dicloretanul este preîncălzit în preîncălzitorul *17*

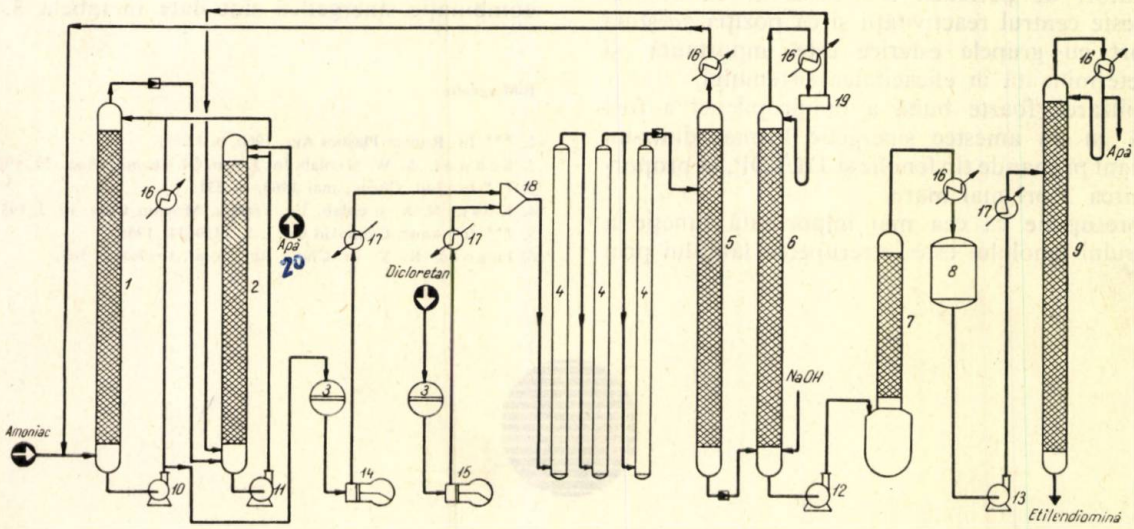


Fig. 1. Schema instalaţiei experimentale de obţinere a etilendiaminei din dicloretan şi amoniac:
1 — coloană de absorbţie sub presiune; *2* — coloană de epuizare; *3* — filtru; *4* — reactor; *5* — coloană de degazare sub presiune; *6* — coloană de degazare la presiune atmosferică; *7* — coloană de distilare; *8* — rezervor; *9* — coloană de rectificare; *10, 11, 12, 13* — pompe centrifuge; *14, 15* — pompe dozatoare; *16* — răcitor condensator; *17* — preîncălzitor; *18* — amestecător; *19* — separator de faze.

și trecut în amestecătorul *18*. Aici are loc o amestecare intimă a reactanților, formîndu-se o soluție omogenă. Principiul de funcționare a acestui dispozitiv se bazează pe întrepătrunderea unor jeturi de lichid și pe o amestecare turbionară, creată pe bază de variații de viteză și direcție. Amestecul de reactanți este trecut apoi în reactorul *4*. Sinteza etilendiaminei are loc la 100°C și o presiune de 15 atm. Produsul obținut în reactorul de sinteză este destins printr-un ventil de laminare de la presiunea de 15 la 3,5—4 atm și introdus în coloana de degazare *5*. Amoniacul rezultat este reintrodus la sinteză, după ce a fost absorbit în apă în coloana *1*. Vaporii de apă sînt condensați în condensatorul *16*. Produsul din blazul coloanei *5* este trecut printr-un ventil de laminare și destins la presiunea atmosferică, și apoi se introduce în blazul coloanei *6*. Tot în acest blaz se introduce o soluție de NaOH (40%) pentru a descompune clorhidratul de etilendiamină, clorura de amoniu și clorhidrații aminelor superioare, care se pot forma într-o proporție variabilă în funcție de condițiile de reacție. La vîrful coloanei *6* se degajă vapori de apă și amoniac. Vaporii de apă sînt condensați în răcitorul *16* și reintroduși în coloană. În separatorul de faze *19* se separă apa de vaporii de amoniac care sînt recirculați la coloana *2* pentru a fi reintroduși la sinteză. Produsul brut din blazul coloanei *6* este trecut, cu ajutorul pompei centrifuge *12*, în blazul coloanei de distilare *7*. În această coloană se separă la vîrf o soluție diluată de etilendiamină, care se colectează în rezervorul *8*. În blaz rămîne clorura de sodiu, împreună cu cantități mici (în cazul obținerii etilendiaminei ca produs principal) de amine superioare. Soluția diluată de etilendiamină este trimisă de către pompa *13* prin preîncălzitorul *17* în coloana de rectificare *9*. Aici se separă, la vîrf, apă practic lipsită de etilendiamină, și la blaz o soluție concentrată de etilendiamină, corespunzătoare azeotropului etilendiamină-apă.

Considerații termodinamice

S-a efectuat un studiu al tuturor parametrilor care influențează reacția de sinteză a etilendiaminei din dicloretan și amoniac. S-a urmărit în acest sens conversia dicloretanului în etilendiamină.

În această lucrare se vor folosi însă numai rezultatele care vor putea da unele indicații asupra termodinamicii și cineticii reacției de sinteză.

În privința etilendiaminei, reacțiile care au loc în proces sînt:

$$Cl-CH_2-CH_2-Cl + 2NH_3 \rightarrow \rightarrow H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 + 2HCl \quad (1)$$

$$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 + 2HCl \rightarrow \rightarrow HCl-NH_2-CH_2-CH_2-NH_2-HCl \quad (2)$$

În calculele termodinamice, raportarea s-a făcut față de reacția (1), care, de fapt, constituie numai o primă treaptă, deoarece imediat etilendiamina reacționează cu acidul clorhidric și formează clorhidratul respectiv (reacția 2). Se menționează, de asemenea, că s-a considerat sistemul ca o soluție ideală, deci componentele avînd coeficienții de activitate egali cu 1.

Tabela 1

VARIAȚIA CONVERSIEI, A NUMĂRULUI DE MOLI LA ECHILIBRU ȘI A CONSTANTEI DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA LA SINTEZA ETILENDIAMINEI

Temp., °C	ξ, %	Q_{DCE}, l/h	Q_{NH_3}, l/h	$\bar{n}_{DCE}$, moli	$\bar{n}_{NH_3}$, moli	$\bar{n}_{EDA}$, moli	$\bar{n}_{HCl}$, moli	K
80	75,00	2,80	47,50	8,85	705,0	26,50	53,0	0,0169
90	73,00	2,80	47,50	9,55	706,4	25,80	51,60	0,0144
100	71,50	2,80	47,50	10,10	707,4	25,30	50,60	0,0128
110	70,00	2,80	47,50	10,60	708,4	24,80	49,60	0,01146
120	68,50	2,80	47,50	11,13	709,5	24,25	48,50	0,01017
130	67,00	2,80	47,50	11,70	710,9	23,75	47,50	0,00905

În tabela 1 s-a trecut conversia dicloretanului în etilendiamină — notată cu ξ (moli dicloretan transformați în etilendiamină/moli dicloretan introduși) pentru diferite temperaturi. S-a studiat domeniul de temperatură în jur de 100°C, deoarece aceste temperaturi se obțin foarte ușor din punct de vedere tehnic. În funcție de această temperatură a rezultat și presiunea din sistem, corespunzătoare tensiunii de vapori a soluției de amoniac de 30%. Presiunea s-a menținut constantă la 15 atm. De asemenea s-a menținut constant debitul de dicloretan (Q_{DCE}) și cel de amoniac (Q_{NH_3}) și deci și raportul molar amoniac:dicloretan.

Tot în tabela 1 s-au trecut numerele de moli ale componentelor la echilibru și constanta de echilibru K.

S-au notat cu $\bar{n}_{DCE}, \bar{n}_{NH_3}, \bar{n}_{EDA}, \bar{n}_{HCl}$ numerele de moli la echilibru de dicloretan, amoniac, etilendiamină și acid clorhidric.

Ținînd seamă de reacția (1), numărul de moli la echilibru va fi dat de relațiile:

$$\bar{n}_{DCE} = n_{DCE}(1 - \xi)$$

$$\bar{n}_{NH_3} = n_{NH_3} - 2n_{DCE}\xi$$

$$\bar{n}_{EDA} = n_{DCE}\xi$$

$$\bar{n}_{HCl} = 2n_{DCE}\xi$$

În aceste relații, n_{DCE} și n_{NH_3} reprezintă numărul inițial de moli de dicloretan, respectiv amoniac.

Cu aceste notații, constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{(\bar{n}_{EDA}) \cdot (\bar{n}_{HCl})^2}{(\bar{n}_{DCE}) \cdot (\bar{n}_{NH_3})^2} (\Sigma \bar{n})^{-\Delta r}$$

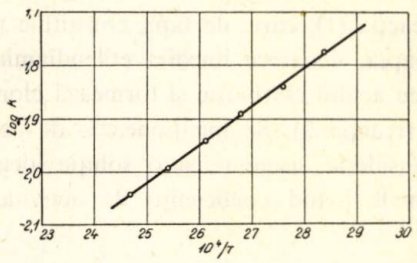


Fig. 2. Variația logaritmului constantei de echilibru a reacției de sinteză a etilendiaminei în funcție de inversul temperaturii absolute.

Deoarece Δr [variația numărului de moli în conformitate cu ecuația stoichiometrică a reacției (1)] este egal cu zero, $\Sigma\bar{n}$ (suma numerelor de moli la echilibru) va fi egal cu 1.

Deci, în valoarea constantei de echilibru nu intervine numărul de moli de apă, care constituie componentul inert.

Reprezentînd într-o diagramă (fig. 2) variația lui log K în funcție de $1/T$, se observă că se obține o dreaptă. Ecuația acestei drepte este:

$$\log K = \frac{726}{T} - 3{,}84$$

Pe de altă parte, se cunoaște din termodinamică că:

$$\log K = -\frac{\Delta H^0}{4{,}576 \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{4{,}576},$$

unde ΔH^0 și ΔS^0 reprezintă valoarea medie a efectului termic standard, respectiv a variației de entropie care corespunde reacției în intervalul de temperatură considerat.

Comparînd cele două ecuații, rezultă:

$$-\frac{\Delta H^0}{4{,}576} = 726 \quad \text{și} \quad \frac{\Delta S^0}{4{,}576} = -3{,}84.$$

Deci căldura de reacție a formării etilendiaminei din dicloretan și amoniac [conform reacției (1)]

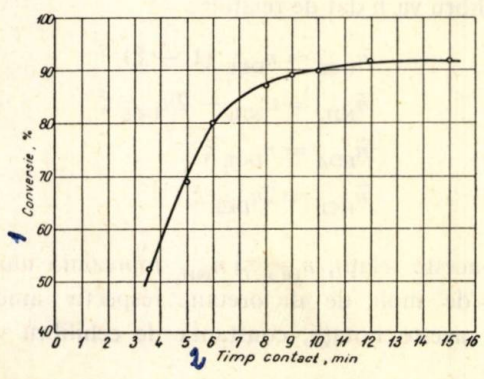


Fig. 3. Variația conversiei dicloretanului în etilendiamină în funcție de timpul de contact.

în intervalul de temperatură cercetat va fi: $\Delta H^0 = -726 \times 4{,}576 = -3\,320$ cal/mol, iar variația medie de entropie este $\Delta S^0 = -3{,}84 \times 4{,}576 = -17{,}52$ cal/mol.

Rezultă că sinteza etilendiaminei din dicloretan și amoniac este o reacție slab exotermă. Cunoscînd funcțiile termodinamice ΔH^0 și ΔS^0, se poate scrie și ecuația variației energiei libere standard a reacției (1), în intervalul de temperatură studiat, care va fi:

$$\Delta G^0 = -3{,}320 + 17{,}52 \cdot T.$$

Ar fi fost interesantă o verificare a acestor date printr-un calcul anticipat. Pentru aceasta însă ar fi fost necesare căldurile de formare, energiile libere de formare și entropiile absolute standard ale tuturor componentelor care participă la reacție. De asemenea ar fi trebuit să se dispună de ecuațiile empirice care redau variația căldurilor molare ale componetelor în funcție de temperatură.

Considerații cinetice

În tratarea cinetică a sintezei etilendiaminei s-a plecat de la variația conversiei dicloretanului în etilendiamină (ξ) în funcție de timpul de contact. Deoarece reacția are loc practic fără variație de volum, s-a luat ca timp de contact raportul dintre volumul reactorului și debitul volumetric de alimen-

Tabela 2

CONCENTRAȚIA LA DIFERIȚI TIMPI DE CONTACT ȘI CONSTANTELE VITEZELOR DE REACȚIE LA SINTEZA ETILENDIAMINEI

Timp, min	C_0, mol/l	X, mol/l	C, mol/l	$k_{1/2}$ mol$^{1/2}$ · $l^{-1/2}$/min	k_1 min^{-1}	$\mu = \frac{C - C\infty}{C_0 - C\infty}$	$\tau = \frac{t}{t_H}$
3,63	0,583	0,305	0,278	0,131	0,205	0,430	1,25
5	0,584	0,403	0,181	0,136	0,234	0,248	1,72
6	0,584	0,465	0,119	0,140	0,265	0,132	2,07
8	0,584	0,507	0,077	0,122	0,253	0,054	2,76
9	0,584	0,520	0,064	0,114	0,246	0,030	3,10
10	0,583	0,525	0,058	0,104	0,232	0,0187	3,44
12	0,585	0,536	0,049	0,905	0,208	—	4,14
15	0,583	0,535	0,048	0,730	0,167	—	5,18

tare cu reactanți. După cum rezultă din figura 3, cele mai bune rezultate se obțin la un timp de contact de circa 13 min. Pentru a stabili ordinul reacției de sinteză a etilendiaminei, s-au calculat constantele de viteză după formulele integrate definit pentru diferite ordine de reacție.

În tabela 2 sînt date valorile diferitelor concentrații necesare în aceste calcule. S-a luat drept component de referință dicloretanul, deoarece este produsul cel mai scump și nu se folosește în exces.

S-a notat cu C_0 concentrația inițială a dicloretanului (mol/l), cu C — concentrația dicloretanului la timpul t (mol/l) și cu x — moli dicloretan transformați în etilendiamină (mol/l). Cu ajutorul acestor date s-au calculat constantele vitezei de reacție pentru cazul unui ordin de 1/2 și 1/1, care sînt trecute și în tabelă. Rezultă în mod evident, în ambele cazuri, o variație a constantelor de viteză cu concentrația. În același mod variază și constantele vitezei de reacție pentru ordinele 3/2, 2 și 3. În ultimele două cazuri s-au folosit și concentrațiile amoniacului la timpul t și concentrația inițială.

Spre a ne convinge dacă desfășurarea în timp a reacției corespunde sau nu unui ordin constant, s-a trasat curba concentrației c în funcție de timp t (fig. 4).

Pentru a putea explica operațiile ulterioare, se precizează că, în cazul unei reacții de ordinul N, ecuația vitezei de reacție (pentru un singur component) va fi:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^N;$$

logaritmînd această expresie, se obține:

$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \log k + N \log c.$$

Reprezentînd grafic logaritmul vitezei de reacție în funcție de logaritmul concentrației, se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular determină direct ordinul de reacție N.

Revenind la curba $c-t$ (fig. 4), se determină în mod grafic derivata curbei în diferite puncte obținute experimental.

Reprezentînd logaritmul acestor derivate în funcție de logaritmul concentrațiilor s-a obținut curba din figura 5. Aceasta nu este o dreaptă și deci reacția de sinteză a etilendiaminei nu este de un ordin constant. Panta curbei, respectiv ordinul de reacție, este mică pentru concentrații mai mari ale dicloretanului (timp de contact mic) și devine tot mai mare la concentrații mai mici (timpi de contact mai mari). Rezultă deci că sinteza etilendiaminei nu este o reacție simplă care se desfășoară într-un singur proces elementar, ci poate fi considerată o reacție compusă, a cărei complexitate crește pe măsura creșterii timpului de contact. S-a căutat totuși a se determina ordinul aparent și constanta vitezei de reacție aparentă, elemente absolut necesare în proiectarea unui reactor industrial. Pentru aceasta s-a aplicat metoda indicată de Ulrich și Dietze [8] pentru cazul reacțiilor în fază lichidă omogenă.

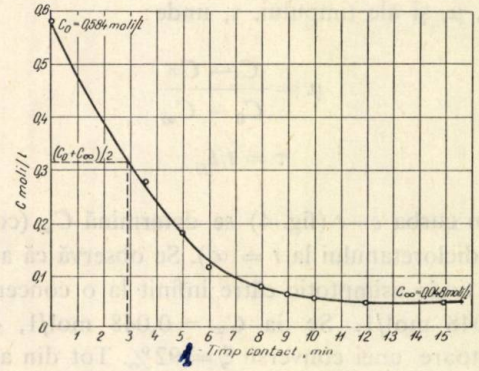


Fig. 4. Variația concentrației dicloretanului în funcție de timpul de contact.

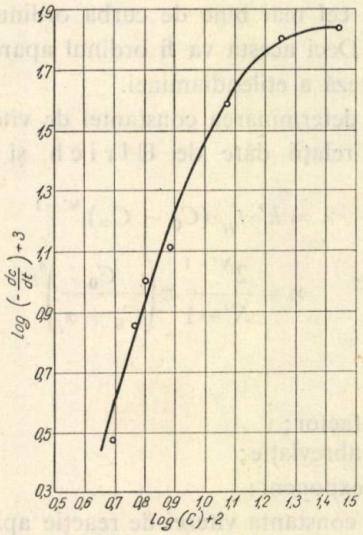


Fig. 5. Variația logaritmului vitezei de reacție a sintezei etilendiaminei în funcție de logaritmul concentrației dicloretanului.

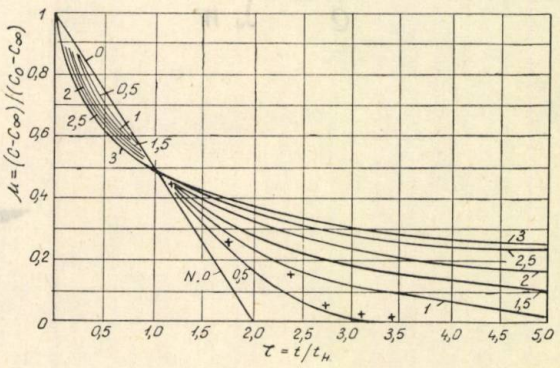


Fig. 6. Variația mărimilor nedimensionale ale concentrației în funcție de cele ale timpului.

Se folosesc mărimile nedimensionale ale concentrației, μ, și ale timpului, τ, unde:

$$\mu = \frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty}$$

$$\tau = t/t_H$$

Din curba $c-t$ (fig. 4) se determină C_∞ (concentrația dicloretanului la $t = \infty$). Se observă că această curbă tinde asimptotic către infinit la o concentrație de 0,048 mol/l. Se ia $C_\infty = 0{,}048$ mol/l, corespunzătoare unei conversii $\xi = 92\%$. Tot din această curbă se determină timpul de înjumătățire, t_H, care corespunde la o concentrație egală cu $(C_0 + C_\infty) : 2$. S-a stabilit $t_H = 2{,}9$ min.

Concentrațiile μ și timpii τ obținuți pentru datele experimentale au fost trecute în diagrama dată de Ulrich și Dietze (fig. 6). Se observă că punctele se apropie cel mai bine de curba ordinului aparent $N' = 0{,}5$. Deci acesta va fi ordinul aparent al reacției de sinteză a etilendiaminei.

Pentru determinarea constantei de viteză se folosesc două relații date de Ulrich și Dietze:

$$\varkappa = k' \cdot t_H \cdot (C_0 - C_\infty)^{N'-1}$$

$$\varkappa = \frac{2^{N'-1}}{N'-1} \pi \left(\frac{C_0}{C_0 + \alpha_i} \right)^{n_i}$$

unde:

x este factor;
α_i — abreviație;
n_i — exponent;
k' — constanta vitezei de reacție aparentă.

Deoarece în cazul acesta $\alpha_i = 0$, substituind în aceste două relații valorile cunoscute se obține pentru $k' = 0{,}148$ mol$^{1/2}$. l$^{-1/2}$/min.

Sinteza etilendiaminei având loc într-un reactor tubular în sistem continuu, se poate aplica relația:

$$\frac{V_r}{Q} = -\int_0^\xi \frac{d\xi}{W}$$

unde:

V_r este volumul reactorului;
Q — debitul volumetric de alimentare cu reactanți a reactorului;
ξ — conversia dicloretanului în etilendiamină;
W — viteza de reacție aparentă.

Deoarece:

$$d\xi = \frac{dx}{C_0}$$

și ecuația vitezei de reacție pentru o reacție de ordinul 1/2 este:

$$W = \frac{dx}{dt} = k' (C_0 - x)^{1/2}$$

se poate scrie:

$$\frac{V_r}{Q} = -\frac{1}{k' C_0} \int_0^\xi \frac{dx}{(C_0 - x)^{1/2}}$$

Rezolvînd această integrală pentru o conversie $\xi = 0{,}92$, se obține:

$$\frac{V_r}{Q} = 13{,}4 \text{ min.}$$

Obținînd același timp de contact cu cel corespunzător unei conversii de 92% (fig. 3), rezultă că metoda indicată de Ullrich și Dietze poate fi folosită cu succes la calculul ordinului de reacție și al constantei vitezei de reacție aparentă. Cunoscînd doar variația concentrației în funcție de timp, determinată într-un reactor discontinuu, se obțin date care pot fi utilizate cu o exactitate convenabilă pentru calculele inginerești.

Bibliografie

1. *** Brevet englez 813429/1956.
2. *** Brevet englez 798075/1958.
3. *** Brevet R.F.G. 1023466/1958.
4. *** Brevet U.R.S.S. 106844/1956.
5. Karapetiant, M. H. Termodinamică chimică, ed. III, București, Editura tehnică, 1956.
6. Erdey, G. T. și Schay, G. Chimie fizică teoretică, II, București, Editura tehnică, 1958.
7. Mihail, R. și Cîrloganu, C. Reactoare în industria chimică, București, Editura tehnică, 1963.
8. Ulrich, H. și Dietze, M. În: Chem. Ing. Techn. 36, nr. 7, 1964, p. 717.

I. Samoil şi V. Apreotesei

LEFORDITVA
Tf 3963/67

FABRICAREA TRIPOLIFOSFATULUI DE SODIU LA UZINA CHIMICĂ DIN VALEA CĂLUGĂREASCĂ

În anul 1964 a intrat în funcţiune la Valea Călugărească o instalaţie modernă pentru fabricarea tripolifosfatului de sodiu *.

Procesul tehnologic se bazează pe fabricarea acidului fosforic pe cale umedă din apatită şi acid sulfuric, purificarea acidului fosforic, neutralizarea parţială a acidului fosforic purificat cu carbonat de sodiu, concentrarea, uscarea şi, în final, calcinarea amestecului de ortofosfaţi de sodiu pentru a obţine tripolifosfat de sodiu.

Obţinerea acidului fosforic purificat

Se foloseşte apatită din Kola cu următoarea compoziţie chimică medie aproximativă, raportată la substanţa uscată:

	%		%
P_2O_5	39,5	SrO	2,0
CaO	51,5	TiO_2	0,4
F	3,0	SiO_2	1,9
Fe_2O_3	0,5	CO_2	lipsă
Al_2O_3	1,0	Ce_2O_3	0,8
Alcalii (K_2O)	0,5	Pierderi la calcinare	0,1
MgO	0,3		

Compoziţia granulometrică a apatitei:

+ 0,15 mm	7,5%
+ 0,12 mm	32,2%
+ 0,09 mm	41,8%
+ 0,06 mm	57,3%
− 0,06 mm	42,7%

În figura 1 se prezintă schema tehnologică a fabricării acidului fosforic purificat.

Apatita şi acidul sulfuric se alimentează în vasul de reacţie *3*, care este o cuvă unică prevăzută cu cinci agitatoare.

Reacţia principală este aceea dintre fluoroapatită şi acid sulfuric:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 + HF,$$

care este însoţită de o serie de reacţii secundare, ca:

$$Fe_2O_3 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ FePO_4 + 3\ H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ AlPO_4 + 3\ H_2O$$

$$4\ HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

$$6\ HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2\ H_2O$$

$$H_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 + 2\ HF$$

$$3\ SiF_4 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2SiF_6 + SiO_2$$

Pentru ca reacţia principală să fie cît mai completă, se lucrează cu un mic exces de acid sulfuric.

Pulpa rezultată este pompată pe filtrul *6*, format din 16 cupe orizontale, care se rotesc în jurul unei supape centrale, împărţită în cinci compartimente sub vid. În fiecare moment un grup de cupe comunică cu unul dintre aceste compartimente, ceea ce face ca întreg filtrul să fie împărţit în cinci sectoare. În primul sector se colectează un acid tulbure care se retrimite în cuva *3*. În al doilea sector se colectează acidul fosforic limpede cu circa 28% P_2O_5. Celelalte trei compartimente servesc la spălarea turtei de fosfogips în contracurent. Apa proaspătă se adaugă în compartimentul *5*, iar în compartimentul *3* se colectează acid fosforic diluat cu circa 19% P_2O_5, care este recirculat în cuva de reacţie *3*.

După ce a fost spălată cu apă, turta de fosfogips cade în rezervorul *9*, prin răsturnarea cupelor, se amestecă cu apă şi se pompează la secţia de prelucrare în sulfat de sodiu sau la haldă.

* Instalaţia de acid fosforic şi tripolifosfat de sodiu de la Uzina chimică-Valea Călugărească. În: Rev. Chim. nr. 9, 1964, p. 531.

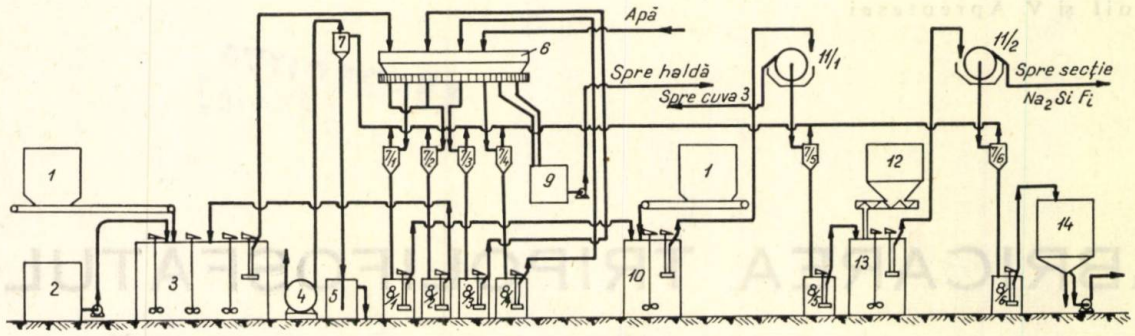


Fig. 1. Schema tehnologică pentru fabricarea acidului fosforic purificat:

1 — buncăr de apatită; *2* — rezervor de H_2SO_4; *3* — reactor; *4* — pompă de vid; *5* — coloană barometrică; *6* — filtru carusel; *7—7/6* — separatoare sub vid; *8/1—8/6* — vase-tampon; *9* — rezervor; *10* — reactor de desulfatare; *11/1—11/2* — filtre rotative; *12* — buncăr de sodă; *13* — reactor de defluorurare; *14* — rezervor de H_3PO_4.

Acidul fosforic brut obținut în sectorul *2* al filtrului carusel are aproximativ următoarele caracteristici și compoziție:

P_2O_5, g/l	360	Fe, g/l	2—4
H_2SO_4, g/l	26	Al, g/l	3—7
F, g/l	22	Mg, g/l	0,5—1
Ca, g/l	2—4	Densitate	1,300

Purificarea acidului fosforic brut se realizează în două faze.

În faza de desulfatare, excesul de acid sulfuric se neutralizează parțial cu apatită. Operația are loc în reactorul *10*, în care se introduce acidul fosforic și se dozează apatita din buncărul *1* prin intermediul unui dozator-bandă cu viteză reglabilă. Cantitatea de apatită este dozată în așa fel încît acidul desulfatat să conțină circa 12 g/l H_2SO_4. Pulpa rezultată se pompează pe filtrul rotativ *11/1*, acidul desulfatat colectîndu-se în vasul-tampon *8/5*, iar turta se retrimite în reactorul *3*.

În faza de defluorurare se reduce conținutul de fluor. Acidul desulfatat se introduce în reactorul de defluorurare *13* în care se alimentează cu ajutorul unui dozator cu melc carbonatul de sodiu necesar reacției:

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O$$

Cantitatea de carbonat de sodiu se dozează într-un mic exces, pentru a se obține un precipitat ușor filtrabil.

Precipitatul de fluosilicat de sodiu se separă pe un filtru rotativ identic cu cel de la faza de desulfatare.

Acidul defluorurat se colectează în vasul-tampon *8/6*, iar turta de fluosilicat se trimite fie la purificare și uscare, fie la haldă.

Acidul fosforic purificat în modul descris are aproximativ următoarele caracteristici și compoziție:

P_2O_5, g/l	360
H_2SO_4, g/l	max. 12
F, g/l	2—4
Ca, g/l	2—4
Fe, g/l	2—4
Al, g/l	3—7
Mg, g/l	0,5—1
Densitate	1,300

Obținerea tripolifosfatului de sodiu

Procesul tehnologic constă în uscarea și calcinarea unui amestec de ortofosfat mono- și disodic obținut prin neutralizarea acidului fosforic cu carbonat de sodiu.

În figura 2 se prezintă schema tehnologică pentru obținerea tripolifosfatului.

Neutralizarea acidului fosforic purificat se realizează în reactoarele *3/1*, *3/2*, *3/3* prin alimentarea acidului fosforic din vasul de dozare *1* și a carbonatului de sodiu din buncărul *2*.

Deoarece tripolifosfatul de sodiu rezultă din condensarea unei molecule de ortofosfat monosodic cu două molecule de ortofosfat disodic, este important ca raportul dintre cantitatea de acid fosforic și carbonat de sodiu să fie stabilit și menținut în așa fel încît soluția finală să conțină ortofosfat mono- și disodic în proporție moleculară 1:2.

Reacțiile de neutralizare sînt:

în reactorul *3/1*:

$$Na_2CO_3 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ NaH_2PO_4 + CO_2 + H_2O$$

în reactorul *3/2*:

$$2\ NaH_2PO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

în reactorul *3/3*:

$$5/2\ Na_2HPO_4 + 1/2\ H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + 2\ Na_2HPO_4$$

Amestecul de ortofosfaţi curge prin preaplinul reactorului *3/3* în vasul-tampon *4/1*.

În timpul neutralizării acidului fosforic, din soluţie precipită cea mai mare parte a impurităţilor sub formă de fosfaţi de calciu, aluminiu, fier etc. Precipitatul format se filtrează pe filtrul rotativ *5*, soluţia limpede fiind colectată în vasul *4/2*.

Desfăşurarea procesului de neutralizare are o mare importanţă atît pentru calitatea tripolifosfatului de sodiu cît şi pentru filtrabilitatea precipitatului de fosfaţi.

Astfel, o cantitate insuficientă de carbonat va duce la formarea de metafosfaţi, iar un exces de carbonat va duce la formarea de pirofosfaţi, reducînd conţinutul de tripolifosfat în produsul final.

Nerespectarea întocmai a parametrilor stabiliţi va duce, de asemenea, la formarea unui precipitat voluminos greu filtrabil.

Soluţia filtrată din vasul *4/2* este pompată în filtrul de limpezire sub presiune, prevăzut cu plăci, avînd strat filtrant format din kieselgur.

Filtratul limpede depozitat în vasul-tampon *4/3* are aproximativ următoarele caracteristici şi compoziţie:

Densitate	1,280
Titru metalic *	1,667
P_2O_5, g/l	200
Na_2SO_4, g/l	max. 12
Ca, g/l	0,6
F, g/l	0,3
Fe, g/l	0,02
Al, g/l	0,2—1
Mg, g/l	0,02—0,1

* Prin «titru metalic» se înţelege raportul dintre numărul de atomi de Na şi numărul de molecule de H_3PO_4.

Soluţia de ortofosfaţi se concentrează în instalaţia de evaporare în trei trepte, trecînd întîi prin coloana de preconcentrare *8*, în care densitatea creşte la 1,400, apoi prin schimbătorul de căldură *9*, coloanele de evaporare *10* şi *11* şi, în final, se colectează în vasul-tampon *4/5*.

În urma concentrării în soluţie precipită o cantitate de săruri care se elimină pe al doilea filtru de limpezire sub presiune cu strat filtrant *7/2*.

Soluţia concentrată limpede este colectată în vasul *4/6*.

În vasul *4/6* se introduce şi azotat de amoniu sub formă de soluţie apoasă, care are rol de catalizator pentru transformarea amestecului de fosfat mono- şi disodic în tripolifosfat de sodiu şi, în acelaşi timp, descompune materiile organice, care eventual sînt conţinute în soluţia de ortofosfaţi.

Din rezervorul *4/6* soluţia concentrată este preluată de o pompă avînd presiunea de refulare maximă de 150 kg/cm² şi este injectată în partea superioară a turnului de uscare prin pulverizare *14*. În contact cu gazele calde provenite de la cele două sobe de combustie *13/1* şi *13/2*, soluţia pulverizată este uscată pînă la un conţinut de circa 2% H_2O.

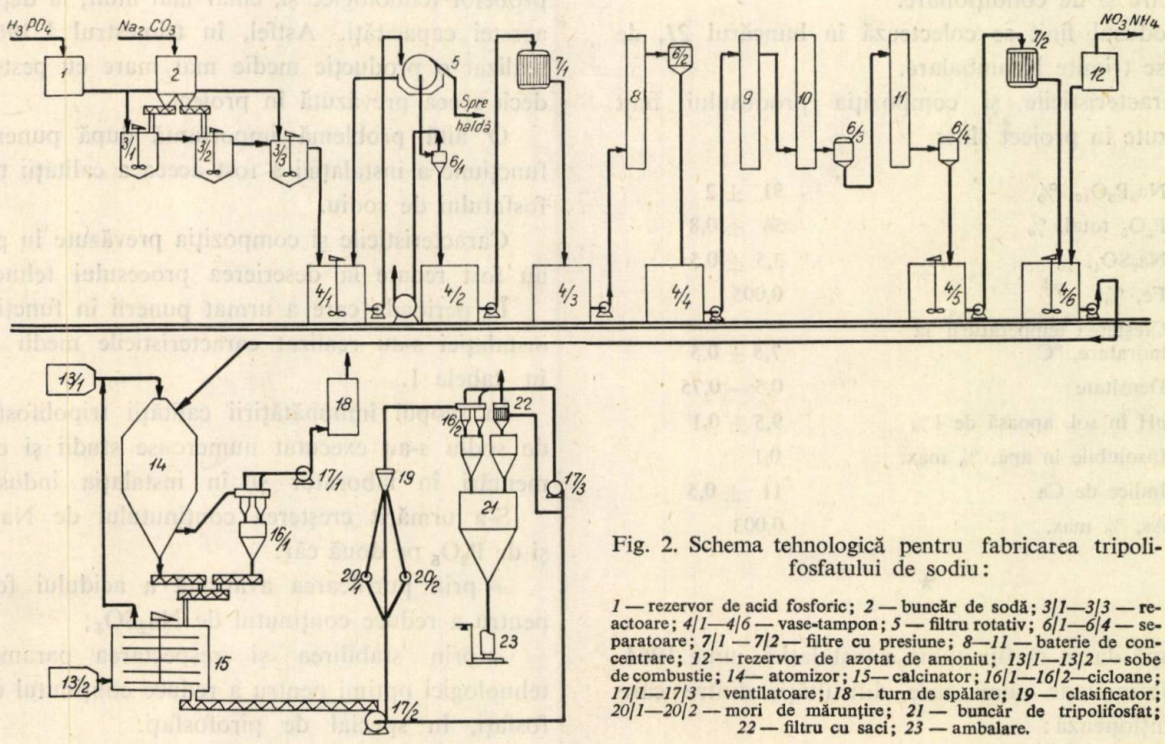


Fig. 2. Schema tehnologică pentru fabricarea tripolifosfatului de sodiu:

1 — rezervor de acid fosforic; *2* — buncăr de sodă; *3/1—3/3* — reactoare; *4/1—4/6* — vase-tampon; *5* — filtru rotativ; *6/1—6/4* — separatoare; *7/1 — 7/2* — filtre cu presiune; *8—11* — baterie de concentrare; *12* — rezervor de azotat de amoniu; *13/1—13/2* — sobe de combustie; *14*— atomizor; *15*— calcinator; *16/1—16/2*—cicloane; *17/1—17/3* — ventilatoare; *18* — turn de spălare; *19* — clasificator; *20/1—20/2* — mori de mărunţire; *21* — buncăr de tripolifosfat; *22* — filtru cu saci; *23* — ambalare.

Amestecul uscat de fosfat mono- și disodic se colectează în conul inferior al atomizorului și în buncărul cicloanelor *16/1*, de unde, prin intermediul transportoarelor cu melc, ajunge în calcinatorul *15*.

Pentru a evita formarea de pirofosfați, temperatura materialului în uscător nu trebuie să depășească 170°C, în care scop temperatura gazelor la ieșirea din atomizor se menține la circa 135°C. După cum se știe, temperatura optimă pentru formarea pirofosfaților este de la 170 la 250°C, interval care trebuie evitat.

În calcinatorul *15* temperatura se menține la 350—420°C, cu ajutorul gazelor calde produse în soba de combustie *13/2*, a căror temperatură la intrare în calcinator este de 550°C.

Gazele calde care ies din calcinator cu temperatura de 320°C sînt dirijate în conul superior al atomizorului *14*, pentru uscarea soluției concentrate.

Amestecul de ortofosfați care se introduce în calcinator cade pe primul etaj al unui carusel, și după ce străbate cele 10 etaje este evacuat la partea inferioară pe un transportor cu melc. În calcinator temperatura materialului ajunge repede la 320°C, și apoi crește încet pînă aproape de 400°C, timp în care amestecul de ortofosfați pierde complet apa de cristalizare și se transformă în tripolifosfat de sodiu conform reacției:

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O.$$

Tripolifosfatul evacuat din calcinator la peste 300°C este preluat de transportorul cu melc și introdus în ventilatorul proiector *17/2* al unei instalații de răcire și de condiționare.

Produsul finit se colectează în buncărul *21*, de unde se trimite la ambalare.

Caracteristicile și compoziția produsului finit prevăzute în proiect sînt:

$Na_5P_3O_{10}$, %	91 ± 2
P_2O_5 total, %	56 ± 0,8
Na_2SO_4, %	3,5 ± 0,5
Fe, %	0,005
Creșterea temperaturii la hidratare, °C	7,5 ± 0,5
Densitate	0,5 — 0,75
*p*H în sol. apoasă de 1%	9,5 ± 0,1
Insolubile în apă, % max.	0,1
Indice de Ca	11 ± 0,5
As, % max.	0,003

★

După darea în funcțiune a instalației, iunie 1964, s-au întîmpinat numeroase dificultăți, dintre care se menționează:

— în urma efectului corosiv al acidului fosforic numeroase utilaje, ca pompe, agitatoare, reactoare etc., s-au deteriorat, provocînd dese opriri;

— faza de neutralizare a acidului fosforic nu era suficient de bine însușită, din care cauză se obținea un precipitat greu filtrabil;

— bateria de concentrare nu reușea să asigure concentrația prescrisă la debitul prevăzut;

— instalația de uscare — calcinare se oprea foarte des din cauza înfundării conductei de evacuare a gazelor din atomizor și a cicloanelor de reținere a prafului;

— instalația de răcire a tripolifosfatului de sodiu provoca greutăți din cauza obturării filtrului cu saci, prin care se elimina o parte din aerul necesar transportului pneumatic.

Toate aceste dificultăți au împiedicat funcționarea continuă și realizarea parametrilor prevăzuți în proiecte. Pentru înlăturarea lor s-au adus numeroase îmbunătățiri atît procesului tehnologic cît și instalației propriu-zise.

Astfel s-a asimilat fabricarea în țară a diferitelor piese de uzură și utilaje din materiale speciale, s-au aplicat măsuri suplimentare de protecție anticorosivă, s-a modificat procesul tehnologic în faza de neutralizare, s-a modificat circuitul de abur la bateria de concentrare, s-au adus modificări la instalațiile de uscare — calcinare și la instalația de răcire.

Îmbunătățirile aduse au contribuit în mare măsură, pe lîngă însușirea procesului tehnologic de către personalul de deservire, la realizarea capacității de producție proiectate după un an de la începerea probelor tehnologice și, chiar mai mult, la depășirea acestei capacități. Astfel, în trimestrul I 1966 s-a realizat o producție medie mai mare cu peste 20% decît aceea prevăzută în proiect.

O altă problemă importantă după punerea în funcțiune a instalației a fost aceea a calității tripolifosfatului de sodiu.

Caracteristicile și compoziția prevăzute în proiect au fost redate la descrierea procesului tehnologic.

În perioada care a urmat punerii în funcțiune a instalației s-au realizat caracteristicile medii redate în tabela 1.

În scopul îmbunătățirii calității tripolifosfatului de sodiu s-au executat numeroase studii și experimentări în laborator și în instalația industrială.

S-a urmărit creșterea conținutului de $Na_5P_3O_{10}$ și de P_2O_5 pe două căi:

— prin purificarea avansată a acidului fosforic pentru a reduce conținutul de Na_2SO_4;

— prin stabilirea și respectarea parametrilor tehnologici optimi pentru a reduce conținutul de alți fosfați, în special de pirofosfați.

Tabela 1

	1964		
	aug.	sept.	oct.
$Na_5P_3O_{10}$, %	89,4	90,4	90,4
P_2O_5 total, %	55,8	56,1	55,0
Na_2SO_4, %	2,49	2,34	2,47
Fe, %	0,005	0,0045	0,0045
$Na_4P_2O_7$, %	2,75	2,88	3,56
Creşterea temperaturii la hidratare	6,54	7,09	6,50
*p*H	9,63	9,52	9,65

Tabela 2

Perioada fabricaţiei	Analiza tripolifosfatului		
	$Na_5P_3O_{10}$, %	P_2O_5, %	Na_2SO_4, %
1—10. IV. 1965	91,00	57,47	1,22
11—20. IV. 1965	92,22	57,45	1,06
21—30. IV. 1965	93,20	57,47	1,27
1—10. V. 1965	93,75	57,29	1,36
11—20. V. 1965	93,94	57,54	1,28

Tabela 3

	Prevederile proiectului	Realizările medii lunare			
		1964	1965		
		iul.-oct.	aug.	sept.	oct.
$Na_5P_3O_{10}$, %	91 ± 2	89,4 — 90,4	92,13	91,73	92,82
P_2O_5, %	56 ± 0,8	55,0 — 56,1	57,35	57,28	57,23
Na_2SO_4, %	3,0± 0,5	2,34 — 2,49	1,37	1,49	1,36

În prima fază, în trimestrul I al anului 1965, s-a stabilit procesul tehnologic pentru purificarea avansată a acidului fosforic, realizîndu-se reducerea conţinutului de Na_2SO_4. De menţionat este că acest lucru s-a obţinut fără să se recurgă la procedeul clasic de tratare cu $BaCO_3$.

În continuare se redau compoziţia şi caracteristicile acidului fosforic după o purificare avansată:

P_2O_5, g/l	372
H_2SO_4, g/l	4,62
F, g/l	3,7
Ca, g/l	13,10
Fe, g/l	2,75
Al, g/l	2,75
Mg, g/l	0,37
Densitate	1,300

După neutralizare, soluţia filtrată de ortofosfaţi are următoarea compoziţie şi caracteristici:

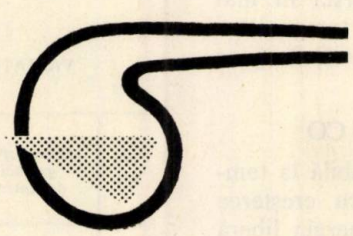
P_2O_5, g/l	206
Na_2SO_4, g/l	4,55
Ca, g/l	0,20
Fe, g/l	0,02
Al, g/l	0,16
Mg, g/l	0,02
Densitate	1,302

În lunile următoare s-au stabilit parametrii optimi în fazele de fabricare a tripolifosfatului de sodiu: neutralizare, concentrare, uscare—calcinare. Interesantă este constatarea că cele mai bune rezultate s-au obţinut cu un titru metalic inferior celui teoretic.

Ca urmare a măsurilor luate, conţinutul de $Na_5P_3O_{10}$ a crescut, aşa cum rezultă din datele din tabela 2, care redă analiza medie pe decade a tripolifosfatului fabricat în aprilie-mai 1965.

Analizele medii lunare după îmbunătăţirile aduse şi modificarea procesului tehnologic arată că produsul realizat este superior celui prevăzut în proiect şi celui obţinut în 1964, aşa cum se vede şi din datele cuprinse în tabela 3.

Depăşirea capacităţii proiectate şi realizarea unui produs de calitate superioară constituie un succes al colectivului de muncitori, tehnicieni şi ingineri din secţia de tripolifosfat de sodiu, precum şi al acelora care au colaborat la rezolvarea problemelor ivite.



M. Constantinescu

PURIFICAREA DE OXID DE CARBON PRIN CONVERSIA CU VAPORI DE APĂ A GAZELOR DE SINTEZĂ OBȚINUTE PRIN CRACAREA METANULUI

Gazele de sinteză obținute prin cracarea metanului conțin între 14,0 și 33,5% CO. Conținutul în oxid de carbon variază de la un procedeu la altul, în funcție de raportul dintre componenții folosiți, temperatură și presiune, conform tabelei 1.

Înainte de a fi eliminat din gazul de sinteză, cea mai mare parte a oxidului de carbon se transformă în hidrogen după reacția:

$$CO_g + H_2O_g \rightleftarrows CO_{2g} + H_{2g} \qquad (1)$$

Cantitatea de CO neconvertit în H_2, rămasă în gazul de sinteză, variază între 3,5 și 0,4%, în funcție de catalizatorii folosiți, temperatura și excesul de vapori de apă.

Eliminarea pînă la 0,0035% CO în gazul de sinteză se realizează prin următoarele procedee:

— metanizarea CO și CO_2 cu hidrogen, în prezență de catalizatori la 400°C și la presiuni diferite, în cazul cînd gazul de sinteză conține pînă la 0,4% CO;

— spălarea cu leșie cupro-amoniacală sau absorbția în azot lichid se folosesc cînd gazele de sinteză conțin în jur de 3% CO.

1. Conversia oxidului de carbon

Se folosește pentru a transforma cea mai mare parte a oxidului de carbon din gazul de sinteză în H_2 și CO_2, după reacția echilibrului gazului de apă. Prin aceasta se scade concentrația CO în gazul de sinteză pînă la 2—4%. Folosind conversia în mai mai multe trepte și catalizatori activi la temperaturi joase de circa 200—250°C, concentrația CO în gaze scade sub 0,4% CO.

a) Termodinamica reacției de conversie a CO

Oxidul de carbon este o substanță stabilă la temperatură obișnuită. Stabilitatea crește cu creșterea temperaturii, ca urmare a faptului că energia liberă de formare a CO din elemente este negativă și scade cu temperatura, așa cum rezultă din tabela 2.

Conversia CO cu H_2O vapori are loc după reacția următoare:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2; \quad \Delta H^\circ = -9{,}840 \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

Reacția are loc cu degajare de căldură. Efectul termic ΔH° scade cu creșterea temperaturii, după cum rezultă din tabela 3.

Scăderea temperaturii favorizează reacția de conversie a CO, deplasînd echilibrul spre dreapta. Reacția de conversie a CO are loc fără schimbare de volum, deci variația presiunii nu influențează echilibrul.

Energia liberă, pentru reacția de conversie a CO cu vapori de apă, crește cu temperatura, după cum reiese din tabela 4.

Energia liberă la temperatura de 1 100°K este egală cu zero, iar sub această temperatură devine negativă și scade continuu.

Rezultă că reacția de conversie a CO cu vapori de apă este posibilă; posibilitatea ca reacția să aibă loc crește cu scăderea temperaturii:

Variația constantei de echilibru a reacției:

$$Kp = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} \qquad (2)$$

în raport cu temperatura este dată în tabela 5.

Constanta de echilibru *Kp* pentru reacția de conversie a CO cu vapori de apă la temperaturi joase are valori foarte mari și scade cu creșterea temperaturii. Înseamnă că la temperaturi joase echilibrul este deplasat complet spre dreapta.

Tabela 1

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE CO ÎN FUNCȚIE DE PROCEDEUL FOLOSIT

Nr. crt.	Compoziția gazului de sinteză	Procedeul Montecatini	Procedeul UHDE	Procedeul GHIAP
		% vol.	% vol.	% vol.
1	H_2	62,0	57,0	65—67
2	N_2 cu Ar	0,5	22,2	1—2
3	CO	33,5	11,4	21—23
4	CO_2	2,5	8,7	7—10
5	CH_4	1,5	0,22	0,5 max

Tabela 2

VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE DE FORMARE A CO DIN ELEMENTE CU TEMPERATURA

Substanța	Energia liberă, kcal/mol, la temperatura, °K								
	298	473	673	873	1 073	1 273	1 473	1 673	1 873
CO	—32,8	—36,2	—40,5	—45,4	—18,8	—53,5	—57,8	—62,4	—66,0

Tabela 3

VARIAȚIA EFECTULUI TERMIC $\Delta H°$ CU TEMPERATURA

Reacția	$\Delta H°$, kcal/mol, la temperatura, °K									
	298,16	400	500	600	700	800	900	1 000	1 200	1 400
$CO+H_2O = CO_2+H_2$	—9,838	—9,710	—9,520	—9,294	—9,051	—8,802	—8,552	—8,311	—7,844	—7,406

Tabela 4

VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE CU TEMPERATURA PENTRU REACȚIA (1)

Reacția	Energia liberă, kcal/mol, la temperatura, °K									
	298,16	400	500	600	700	800	900	1 000	1 200	1 400
$CO + H_2O =$	—6,817		—4,850		—3,059		—1,413		+0,862	
$CO_2 + H_2$		—5,802		—3,933		—2,219		—0,631		+2,280

Tabela 5

VALORILE CONSTANTEI DE ECHILIBRU A REACȚIEI (2) ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Reacția	Constanta de echilibru $Kp = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]}$ funcție de temperatură, °K									
	298,16	400	500	600	700	800	900	1 000	1 200	1 400
$CO + H_2O =$	$9{,}92.10^4$		$1{,}26.10^2$		9,017		2,204		0,6966	
$CO_2 + H_2$		$1{,}479.10^3$		27,08		4,038		2,374		0,4406

Pentru a calcula cantitatea x de moli CO reacționat, se folosește ecuația:

$$x = \frac{[CO]_i - [CO]_f}{100 + [CO]_f} \cdot 100, \qquad (3)$$

unde:

$[CO]_i$ este concentrația inițială în mol CO la 100 mol gaz uscat;

$[CO]_f$ — concentrația finală în mol CO la 100 mol gaz uscat.

Pentru a calcula numărul de moli de vapori de apă Y introduși pentru 100 moli gaze, se pornește de la constanta de echilibru Kp, ecuația (2):

$$Kp = \frac{([H_2]_i + x)\cdot([CO_2]_i + x)}{([CO]_i - x)\cdot([H_2O]_i - x)} \qquad (4)$$

în care se cunosc valorile: Kp — constanta de echilibru pentru temperatura dată și concentrațiile inițiale de H_2, CO_2, CO în gaze.

Se calculează x după ecuația (3) pentru o concentrație finală a CO dată, iar valorile se introduc în ecuația (4) și se determină cantitatea de vapori de apă $[H_2O]_i = Y$ în moli la 100 moli gaze.

Conținutul rezidual de CO la echilibru în gazul convertit pentru diferite temperaturi de reacție și diferite cantități de vapori de apă este redat în figura 1.

Rezultă că pentru a scădea conținutul de CO în gazul convertit este necesar să se lucreze la temperaturi joase și cu exces de abur. Folosirea temperaturilor joase pentru conversia CO cu vapori de apă este condiționată de activitatea catalizatorului. Compoziția gazului convertit este dată în tabela 6.

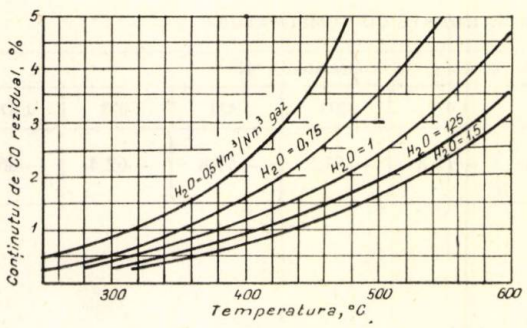


Fig. 1. Conținutul de CO rezidual la echilibru în gazul convertit pentru diferite temperaturi de reacție și diferite cantități de vapori (compoziția gazului cracat: CO_2 5%, CO 16%, H_2 56% și N_2 23%).

Caracteristicile termice și mecanice ale gazului de sinteză obținut prin cracarea metanului cu vapori de apă și aer, după conversia CO:

— greutatea moleculară (fictivă)	14,8
— volum molecular normal	22,4 $Nm^3/kmol$
— greutatea specifică normală	0,66 kg/Nm^3
— puterea calorică inferioară	1 600 $kcal/Nm^3$

Căldura specifică, la 760 mm col. Hg:

°C	kcal/Nm³. °C
0	0,330
200	0,340
400	0,352
600	0,358

Conductibilitatea termică, la 760 mm col. Hg

°C	kcal/mh . °C
0	0,0945
200	0,137
400	0,165
600	0,187

Coeficienții de compresibilitate: PV/P_0V_0

Presiunea, kg/cm²	Temperatura, 0°C	50°C	100°C	200°C
1	1	1,19	1,37	1,73
25	1,02	1,21	1,395	1,75
50	1,01	1,20	1,39	1,76
100	0,99	1,19	1,385	1,765

Tabela 6

COMPOZIȚIA GAZULUI CONVERTIT ÎN FUNCȚIE DE PROCEDEUL FOLOSIT

Nr. crt.	Compoziția gazului convertit	Procedeul Montecatini % vol.	UHDE % vol.	GHIAP % vol.
1	H_2	71,00	60,84	71—73
2	N_2, inclusiv Ar	0,50	20,25	1—2
3	CO	2,50	1,75	4—0
4	CO_2	25,00	16,72	21—23
5	CH_4	1,00	0,20	0,5

b) Cinetica reacției de conversie a CO *cu* H_2O *vapori*

Cu scăderea temperaturii, echilibrul termodinamic al reacției (1) se deplasează spre conversia CO, însă, o dată cu scăderea temperaturii, scade și viteza de reacție, care, de asemenea, condiționează conținutul de CO rezidual.

Mecanismul de reacție în absență de catalizatori este următorul:

$$CO + OH^{\cdot} \rightarrow CO_2 + H^{\cdot}$$

$$H_2O + H^{\cdot} \rightarrow H_2 + OH^{\cdot}$$

Pentru a mări viteza de reacție la temperaturi scăzute, se folosesc catalizatori, dintre care cei mai frecvenți sînt cei de Fe_2O_3 cu adaos de oxid de crom (Cr_2O_3).

Lanpyhler a ajuns la concluzia că viteza de reacție crește mult cu temperatura și că ea depinde de procesele chimice de la suprafața catalizatorului, și nu de viteza de difuziune a substanțelor reactante pe suprafața exterioară a catalizatorului și în porii catalizatorului, și nici de difuziunea produselor de reacție la suprafața exterioară a catalizatorului și apoi în curentul de gaze.

Procesele chimice care au loc la suprafața catalizatorului constau din:

— adsorbția chimică a substanțelor reactante la suprafața catalizatorului ;
— reacția la suprafața catalizatorului;
— desorbția produselor de reacție.

Viteza de trecere a gazului nu influențează viteza de reacție.

Reacțiile principale care se petrec pe suprafața catalizatorului sînt:

$$4CO + Fe_3O_4 \rightleftarrows 3Fe + 4CO_2,$$

reacție lentă de reducere, urmată de reacția:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2,$$

reacție rapidă de oxidare.

Reacția lentă de reducere determină viteza reacției pe suprafața catalizatorului, reacția rapidă de oxidare se află la echilibru.

Viteza reacției de reducere pe Fe_3O_4 este egală cu:

$$V = KpCO - K_1 \cdot pCO_2, \text{ at/h},$$

unde:

K_1 este viteza reacției directe;
K — viteza reacției inverse;
pCO și pCO_2 — presiunile parțiale, pentru CO și CO_2 la un moment dat, at.

Pe catalizatorul ZnO, pur bazic, viteza de reacție este egală cu: viteza $= KpCO^{0,7}$.

Viteza de reacție se determină experimental la temperatură și presiune constante, într-un cuptor tubular cu catalizator, se determină CO rezidual în funcție de inversul vitezei volumetrice.

În figura 2 sînt redate curbele caracteristice pentru catalizatorul de $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$.

Curba de echilibru este calculată pe baze termodinamice. Analizînd curbele de lucru ale catalizatorului, rezultă că:

— la început CO rezidual scade cu creşterea temperaturii pînă la punctul H_1, denumit de iniţiere, căruia îi corespunde temperatura de iniţiere, după care CO rezidual creşte continuu;

— pentru o temperatură de reacţie superioară temperaturii de iniţiere, mersul conversiei este stabil; pentru temperaturi inferioare este instabil;

— cu îmbătrînirea catalizatorului cresc temperatura de iniţiere, precum şi temperatura de lucru.

În figura 3 se redă mersul adiabatic, izoterm şi la temperaturi descrescînde al reacţiei de conversie a CO pe un catalizator de fier-crom.

Gazul intră cu temperatura TA şi cu un conţinut de CO iniţial *i*.

Reacţia poate avea loc:

— izotermic, şi în acest caz, la ieşire, gazul va avea în punctul *B*, pe curba de lucru a catalizatorului, un conţinut de CO rezidual *C* (temperatura constantă);

— la temperaturi descrescînde, şi în acest caz la ieşire gazul va avea în punctul *B''*, pe curba de lucru a catalizatorului sau mai jos, un conţinut în CO rezidual *C'* ($C' < C$);

— adiabatic, temperatura gazului creşte, iar gazul va avea la ieşire în punctul *B'*, deasupra curbei de lucru a catalizatorului, un conţinut rezidual CO egal cu *C'* ($C' > C$).

Este convenabil ca procesul să aibă loc cu scăderea temperaturii reacţiei de conversie a CO, respectiv pe curba *AB''*, ceea ce se poate realiza prin:

— răcire indirectă a spaţiului catalitic cu ajutorul unor serpentine de răcire cu gaze mai reci;

— răcire directă, prin introducerea în zona de reacţie a unor gaze reci de reacţie prin creşterea vitezei volumetrice;

— folosirea de straturi de catalizatori întinse şi subţiri, răcite cu gaze prin unul dintre procedeele menţionate.

Cu creşterea presiunii de lucru, curba de lucru a catalizatorului se apropie de curba de echilibru, ca urmare a creşterii globale a vitezei de reacţie.

c) Catalizatori de conversie

Catalizatorii folosiţi pentru a mări viteza reacţiei de conversie a CO cu vapori de apă sînt oxizi semiconducători din grupele a 6-a şi a 8-a a sistemului periodic, activaţi cu metale alcaline.

Cei mai uzuali catalizatori sînt formaţi din oxizi de fier, Fe_2O_3, şi crom, Cr_2O_3, deoarece sînt activi la 400°C, au rezistenţă mecanică, rezistenţă la otrăvire cu H_2S sau alte substanţe cu sulf, se regenerează uşor cu gaze fără sulf şi nu favorizează reacţia secundară de metanizare a CO, la presiunea atmosferică:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

Catalizatorii pe bază de fiero-crom se pot prepara:

— prin precipitarea simultană a unui amestec de hidroxid de fier şi hidroxid de crom dintr-o soluţie care conţine săruri de fier şi crom, cu un liant MgO şi calcinarea la temperaturi joase a precipitatului.

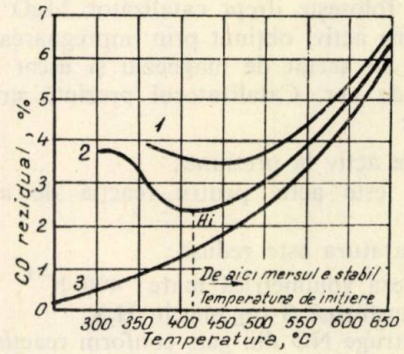


Fig. 2. Curbele caracteristice ale unui catalizator pentru conversia CO:
1 — catalizatori vechi; *2* — catalizatori noi; $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$; *3* — echilibru.

Astfel, se obţine un catalizator cu 93% Fe_2O_3 şi 5% Cr_2O_3;

— sau soluţia de sulfat feros se precipită cu sodă, apoi precipitatul se filtrează, se amestecă cu azotat de crom şi un liant MgO, se usucă, se presează în pastile şi se calcinează la 450°C. Se obţine un catalizator cu circa 8% Cr_2O_3.

În procesul de conversie a CO, Fe_2O_3 este redus de către CO la Fe_3O_4 şi apoi la Fe; ulterior se reoxidează cu vapori de apă, în timp ce Cr_2O_3 rămîne neschimbat, stabilizînd catalizatorul.

Următorii catalizatori fiero-crom sînt activi la temperaturi cuprinse între 350 şi 450°C la viteze volumetrice de 400 h^{-1}:

Compoziţia	Catalizatorii				
	A	B	C	D	E
Fe_2O_3	74,2	92,6	49,8	33,0	24,1
Cr_2O_3	10,0	2,4	7,5	1,8	1,5
MgO	0,2	—	—	56,3	47,1
Conţinutul în substanţe care se descompun pînă la 760°C, %	14,0	0,8	1,3	1,7	23,1
Alte substanţe, %	1,6	4,2	1,4	7,2	4,2
Diametrul tabletei, mm	9,5	14,3	9,5	9,5	11,1
Înălţimea tabletei, mm	9,5	7,9	12,5	9,5	7,9

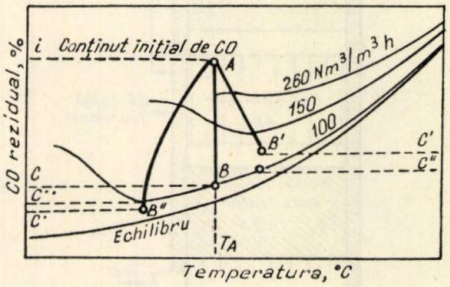


Fig. 3. Mersul adiabatic, izotermic şi la temperaturi descrescînde al reacţiei de conversie a CO pe un catalizator tipic (fier-crom) la presiune constantă.

Pentru conversia CO cu vapori de apă sub presiune se folosește drept catalizator MgO precipitat pe cărbune activ, obținut prin impregnarea cărbunelui activ cu acetat de magneziu și uscat treptat în absență de aer. Catalizatorul prezintă următoarele avantaje:

— este activ la presiune;
— nu este activ pentru reacția de metanizare a CO;
— aparatura este redusă;
— viteza volumetrică mare: 400 h^{-1};
— transformă S organic în H_2S;
— distruge NO din gaz, conform reacției:

$$NO + CO \rightleftarrows CO_2 + \frac{1}{2} N_2$$

— se folosește în aparate de contact în două trepte, cu răcire intermediară. În prima treaptă temperatura crește de la 400 la 520°C. CO scade pînă la 7%. În treapta a doua, temperatura crește de la 350 la 370°C, iar CO scade la 2—3% CO în gaz.

În cazul folosirii ulterioare a metanizării pentru eliminarea urmelor de CO, conversia CO cu vapori de apă din gazul de sinteză se face cu două tipuri de catalizatori:

— în prima treaptă se efectuează cea mai mare parte a conversiei CO cu vapori de apă pe catalizatori de oxid de fier și crom care lucrează la 380°C;
— în treapta a doua, conversia se face la temperatură joasă, de ordinul a 200°C, care permite o deplasare a echilibrului în sensul favorabil, pe catalizator de oxid de cupru, oxid de cobalt sau oxid de cupru activat cu cobalt.

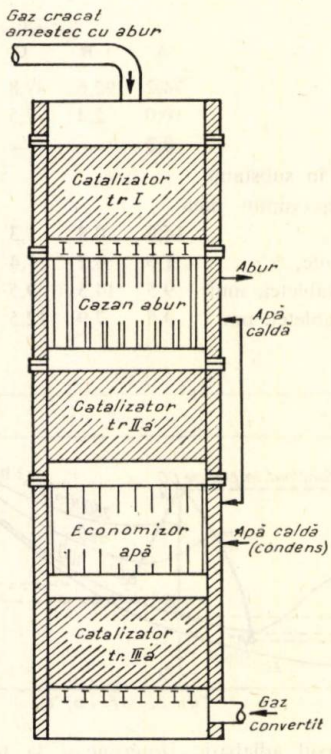


Fig. 4. Secțiunea schematică a unui convertor CO cu trei straturi.

Acest catalizator este utilizat ca finisor; concentrația CO în gaze scade pînă la minimum 0,2—0,4% CO.

Catalizatorii pentru temperaturi joase, de 200°C, lucrează cu viteze volumetrice de 200—600 h^{-1} și cu raportul H_2O vapori: CO = 5: 1. Catalizatorii sînt foarte sensibili la sulf, care trebuie eliminat din gazul metan pînă la un conținut sub 1 mg/Nm^3.

2. Instalații industriale pentru conversia CO cu vapori de apă

Instalația pentru conversia CO cu vapori de apă pînă la un conținut maxim de 0,4% CO în gaze cuprinde un convertor din oțel ușor aliat cu trei straturi, izolat termic exterior. Primele două straturi conțin catalizatori pe bază de fier; pentru răcirea gazelor, între ele se află un cazan recuperator cu producere de abur. Al trilea strat conține catalizator pe bază de oxid de cupru sau cobalt. Între al doilea și al treilea strat, pentru răcirea gazelor la 200°C, se află un economizor, care preîncălzește apa de alimentare a cazanelor recuperatoare.

După procedeul Montecatini, conversia CO la CO_2 se realizează industrial în două trepte.

Gazul cracat, purificat de negru de fum, intră în schimbătorul de căldură *a*, unde se încălzește pe seama gazului convertit de la 170 la 240°C. În continuare, gazul trece prin spațiul intertubular al schimbătoarelor de căldură *b*, *c*, încălzindu-se, cu ajutorul gazului convertit în prima treaptă de conversie pînă la 400°C, apoi intră în convertorul *I*. Convertorul este un recipient de presiune căptușit cu cărămidă refractară, umplut cu catalizator de Fe-Cr. În partea de sus se găsește un încălzitor electric, folosit în perioadele de pornire. Compoziția gazului la ieșirea din prima treaptă de conversie este următoarea:

CO	22%
CO_2	7%
H_2	69%
CH_4	1,5%
N_2	0,5%

Gazul iese din convertor cu temperatura de 520°C și intră în schimbătoarele de căldură *a*, *b*, și se răcește la 380°C. Cu această temperatură intră în convertorul *II*, de construcție identică cu convertorul *I*. În urma reacției, temperatura se ridică la 400°C, iar compoziția gazului la ieșirea din convertorul *II* este:

CO_2	25%
CO	2,5%
H_2	71%
CH_4	1%
N_2	0,5%

În continuare, gazul convertit merge la schimbătorul de căldură *a*, unde se răcește la 340°C.

Pentru reglarea temperaturii și a compoziției gazului, în reactoarele de conversie există posibilitatea introducerii de abur în ambele convertoare.

Concluzii

— Conversia CO din gazul de sinteză se folosește pentru a transforma cea mai mare parte din CO în H_2 și CO_2, după reacția echilibrului gazului de apă.

— Conținutul de CO în gazul convertit scade cu creșterea excesului de abur și micșorarea temperaturii de reacție. Viteza de reacție crește cu creșterea temperaturii.

— Industrial se folosește conversia în două sau mai multe trepte cu temperaturi mari, de 450—500°C, ceea ce duce la viteze de reacție mari în treapta *I* și temperaturi scăzute în treapta a *II*-a, de 350—400°C, de unde rezultă randamente mari de transformare. Conținutul în CO variază între 2 și 4%. Eliminarea ulterioară se poate realiza prin spălare cu leșie cuproamoniacală sau spălare cu azot lichid.

— Folosind catalizatori activi la temperaturi joase, de circa 200—250°C, și conversia în mai multe trepte, concentrația CO în gaze scade sub 0,2—0,4%. În acest caz, eliminarea ulterioară pînă la 0,0003% CO se realizează prin metanizare.

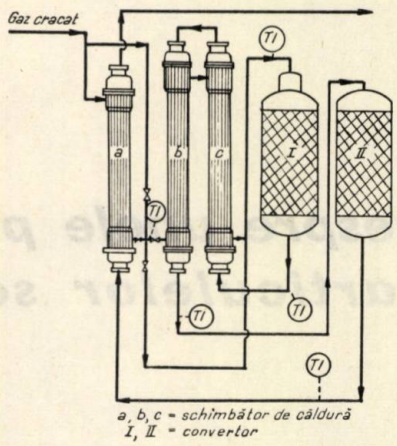
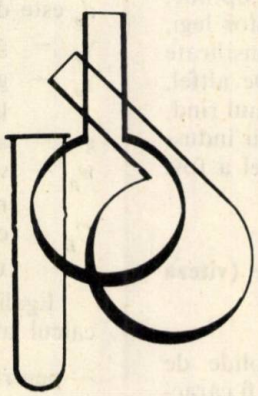


Fig. 5. Instalație de conversie a CO după procedeul Montecatini.

Bibliografie

1. Atwood, K., Arnold, M. R., Appel, E. G. Nater — gas Shift Reaction. În: Ind. Eng. Chem., 1950, p. 1 600.
2. Padovani, Zotleri, T. În: J. Soc. Chem. Ind., 56 cong. 1937, p. 391.
3. Atwood, K., și Arnold, M. R. În: Ind. Eng. Chem., 1953, p. 424.
4. Dobrovalskaia, N. D. și Bruns, R. P. În: Trudî GHIAP Cios. Him., Moscova, 1956, p. 104.
5. Shingire și colab. În: Schg. Kubai, nr. 8, 1952, p. 50.
6. *** Chemetrom Corporation «Girdler Catalysts», Bull. G.C. 1 256.
7. *** Chemetrom Corporation «Girdler Catalysts», comunicare parțială, 1958.
8. Kohl, Artur, L. Gas Purification, Mc. Graw Hill Book Company, Inc., New York — Toronto — London, 1960.
9. Blasiak, E. Tehnologia Sviazanovo Azoto Sinteticeskii Ammoniak, Moskva, 1961.
10. Carlo Ant. Vancini. La Sintesi del l'amoniaca, Hoepli, Milano, 1961.



A. Pavel

Despre unele probleme privind antrenarea particulelor solide din stratul fluidizat

În practica industrială stratul fluidizat este alcătuit, de regulă, din particule de dimensiuni diferite. Viteza de filtrație (viteza de lucru) w_f a agentului de fluidizare însă are o valoare constantă, care, în majoritatea cazurilor, depășește valoarea vitezei de planare liberă (viteza de sedimentare) $w_{f\max}$ a celor mai mici particule introduse în strat sau rezultate în urma eroziunii particulelor de dimensiuni mari. Datorită acestui fapt, particulele mici sînt antrenate din strat de către agentul de fluidizare și, pentru separarea lor, este necesar ca pe circuitul agentului de fluidizare să fie montate, la ieșirea din strat, cicloane, filtre electrice și alte aparate de separare și reținere a particulelor solide.

Antrenarea particulelor solide din stratul fluidizat este, în majoritatea cazurilor (dar nu întotdeauna), un fenomen nedorit, și pentru combaterea lui trebuie bine cunoscute legile sale. Aceste legi sînt însă foarte complicate și insuficient de bine studiate. Avînd în vedere că reglarea acestui proces, pe de o parte și funcționarea stratului fluidizat în condiții optime, pe de altă parte, depind de cunoașterea acestor legi, este necesar ca, în continuare, să fie intensificate eforturile de cercetare în această direcție. De altfel, de rezolvarea acestei probleme depind, în primul rînd, introducerea stratului fluidizat în noi domenii industriale și extinderea folosirii sale acolo unde el a fost deja introdus.

Viteza de planare liberă a particulelor solide (viteza maximă de fluidizare $w_{f\max}$)

Procesul de antrenare a particulelor solide de aceeași dimensiune din stratul fluidizat poate fi caracterizat prin diferența a două viteze: viteza de filtrație w_f a agentului de fluidizare și viteza de planare liberă $w_p = w_{f\max}$ a particulelor solide date. Se disting următoarele trei situații:

$(w_f - w_p) < 0$ — particulele solide rămîn în strat;

$(w_f - w_p) = 0$ — particulele solide sînt în echilibru indiferent;

$(w_f - w_p) > 0$ — particulele solide sînt antrenate din strat, intensitatea procesului de antrenare crescînd cu creșterea diferenței pozitive a celor două viteze.

Rezultă deci că pentru tehnica fluidizării este foarte importantă cunoașterea vitezei de planare liberă w_p a particulelor solide date, numită de unii autori și viteză maximă de fluidizare $w_{f\max}$. Această viteză, așa cum se va arăta în continuare, depinde de diametrul, forma și greutatea specifică a particulelor solide și, de asemenea, de proprietățile agentului de fluidizare.

Valoarea vitezei de planare liberă w_p a particulei solide va fi atinsă atunci cînd greutatea particulei:

$$G_{p_1} = \frac{\pi d_p^3}{6}(\gamma_p - \gamma_a) \qquad (1)$$

va fi echilibrată de forța de frecare acționînd în sens opus (în sus):

$$F_{f_1} = \frac{1}{2} C_D \frac{\gamma_a}{g} \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} w_p^2, \qquad (2)$$

în care:

d_p este diametrul particulelor solide, m;

γ_p — greutatea specifică a particulelor solide, kgf/m³;

γ_a — greutatea specifică a agentului de fluidizare, kgf/m³;

g — accelerația gravitațională, m/s²;

w_p — viteza de planare liberă a particulelor solide, m/s;

C_D — coeficientul de rezistență la căderea liberă a unei particule sferice.

Egalînd (1) cu (2) și ținînd cont de expresiile de calcul ale coeficientului C_D [1], se obține:

— pentru $Re < 2{,}0$ (legea lui Stokes):

$$w_p = \frac{(\gamma_p - \gamma_a) g d_p^2}{18 \mu_a}; \qquad (3)$$

— pentru $2{,}0 < Re < 500$ (regim intermediar):

$$w_p = 0{,}152 \frac{d_p^{1{,}14} \cdot g^{0{,}714} (\gamma_p - \gamma_a)^{0{,}714}}{\mu_a^{0{,}428} \cdot \gamma_a^{0{,}285}}; \qquad (4)$$

— pentru $Re > 500$ (legea lui Newton):

$$w_p = \left(3g d_p \frac{\gamma_p - \gamma_a}{\gamma_a}\right)^{0{,}5}, \qquad (5)$$

în care:

$\mathrm{Re} = \frac{\gamma_a w_f d_p}{\mu_a} = \frac{w_f d_p}{\nu_a}$ — numărul lui Reynolds;

μ_a este viscozitatea dinamică a agentului de fluidizare, kgf/m.s;

ν_a — viscozitatea cinematică a agentului de fluidizare, m^2/s.

Formulele (3) — (5) sînt valabile numai pentru particule de formă sferică. Pentru particule de alte forme decît cea sferică şi pentru $\mathrm{Re} < 2{,}0$, Pettyjohn şi Christiansen propun [2] folosirea legii lui Stokes modificată în felul următor:

$$w_p = K \frac{(\gamma_p - \gamma_a)\, g\, d_p^2}{18\, \mu_a}, \qquad (6)$$

unde:

$$K = 0{,}843 \log \frac{\varphi}{0{,}065},$$

în care φ este factorul de formă.

Formule de calcul modificate pentru w_p au fost, de asemenea, propuse şi de către alţi autori [3—5] pentru cazul regimurilor pentru care $\mathrm{Re} > 2{,}0$.

Factori determinaţi în procesul de antrenare a particulelor solide

Antrenarea particulelor solide din stratul fluidizat depinde în principal de următorii factori:

— forma constructivă a aparaturii;

— proprietăţile fizice ale agentului de fluidizare şi particulelor solide.

Acţiune determinantă poate avea, de la caz la caz, sau numai unul dintre aceşti factori, sau toţi aceşti factori consideraţi împreună.

Forma constructivă a aparaturii

Dependenţa procesului de antrenare a particulelor solide de forma constructivă a aparaturii este foarte complicată şi studiile analitice şi experimentale efectuate pînă în prezent nu au permis obţinerea unei evaluări cantitative generalizate. S-a stabilit numai că un rol deosebit în antrenarea din strat a particulelor solide îl au:

— distribuţia agentului de fluidizare în strat;

— înălţimea stratului;

— diametrul aparatului;

— spaţiul de separaţie de deasupra stratului fluidizat.

De modul de distribuţie a agentului de fluidizare la baza stratului şi de calitatea acestei distribuţii pe înălţimea stratului depinde eficacitatea contactării mediilor. De eficacitatea contactării mediilor depinde antrenarea din stratul fluidizat a particulelor solide de dimensiuni mici. Aşadar, antrenarea particulelor solide depinde implicit atît de distribuţia iniţială a agentului de fluidizare în strat, cît şi de calitatea distribuţiei agentului de fluidizare pe înălţimea stratului.

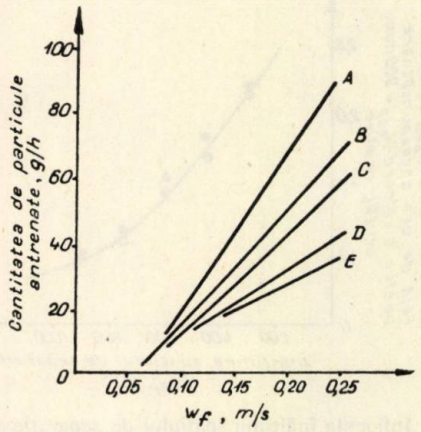


Fig. 1. Influenţa înălţimii spaţiului de separaţie asupra antrenării particulelor de cărbune $d_p = 0{,}075$ mm într-un tub de fluidizare cu diametrul $D_t = 51$ mm [10].

Calitatea distribuţiei agentului de fluidizare variază cu înălţimea stratului în cazul straturilor alcătuite din materiale granulare de dimensiuni diferite, ea înrăutăţindu-se pe măsura ridicării în straturi de înălţimi mari sau a coborîrii în straturi de înălţimi mici. Aşadar, în condiţii determinate, gradul de antrenare a particulelor solide din stratul fluidizat trebuie să varieze direct sau invers proporţional cu înălţimea stratului, după cum stratul este de înălţime mare sau de înălţime mică. Cercetările experimentale au arătat într-adevăr că, cu excepţia straturilor alcătuite din particule de aceeaşi dimensiune, antrenarea particulelor solide din stratul fluidizat creşte cu creşterea înălţimii în cazul straturilor de înălţimi mari şi scade cu creşterea înălţimii în cazul straturilor de înălţimi mici [6—9]. În cazul straturilor alcătuite din particule de aceeaşi dimensiune, antrenarea particulelor solide nu depinde de înălţimea stratului atîta timp cît ea scade sub o anumită valoare critică [6, 7].

O proastă distribuţie iniţială a agentului de fluidizare duce nemijlocit la mărirea cantităţii de particule solide antrenate din strat, indiferent de mărimea înălţimii stratului. Cercetările experimentale [8] au arătat că, în urma reducerii secţiunii de trecere prin placa de distribuţie de la 0,06 la 0,02 din secţiunea totală a stratului, distribuţia agentului de fluidizare înrăutăţindu-se, cantitatea de particule solide antrenate din strat creşte de aproape 3 ori.

Diametrul aparatului, influenţînd asupra regimului de fluidizare, are o influenţă determinantă şi asupra antrenării particulelor din strat. Rezultatele experimentale date publicităţii pînă în prezent sînt însă neclare şi de multe ori contradictorii [7].

În ceea ce priveşte influenţa spaţiului de separaţie de deasupra stratului fluidizat, în figura 1 sînt reprezentate rezultatele cercetărilor efectuate de Jolley şi Stanton [10]. Din figura 1 rezultă că dreptele A—E, corespunzătoare înălţimilor de 918—306 mm ale spaţiului de separaţie de deasupra stratului fluidizat, converg către un punct care corespunde, aproximativ, vitezei de filtraţie $w_f = 0{,}061$ m/s, pentru care

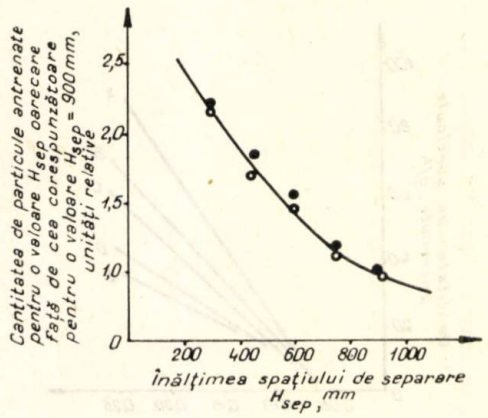


Fig. 2. Influența înălțimii spațiului de separație asupra antrenării particulelor de cărbune $d_p = 0{,}075$ mm într-un tub de fluidizare cu diametrul $D_t = 51$ mm pentru două viteze [10]:

●— $w_f = 0{,}244$ m/s; o — $wf = 0{,}152$ m/s

antrenarea particulelor solide lipsește. Așadar, viteza $w_f = 0{,}061$ m/s este foarte apropiată de viteza de planare liberă a particulelor solide $w_{f\max} = w_p$.

Din figura 2, în care este dată dependența gradului de antrenare a particulelor solide de înălțimea spațiului de separație pentru două valori ale vitezei de filtrație, se vede că, practic, influența înălțimii spațiului de separație asupra antrenării din stratul fluidizat a particulelor solide este independentă de valoarea vitezei de filtrație.

Din figurile 1 și 2 se observă, de asemenea, că antrenarea particulelor solide scade cu creșterea înălțimii spațiului de separație și, probabil, peste o anumită valoare cantitatea de particule solide antrenate din strat nu mai depinde de înălțimea spațiului de separație [6].

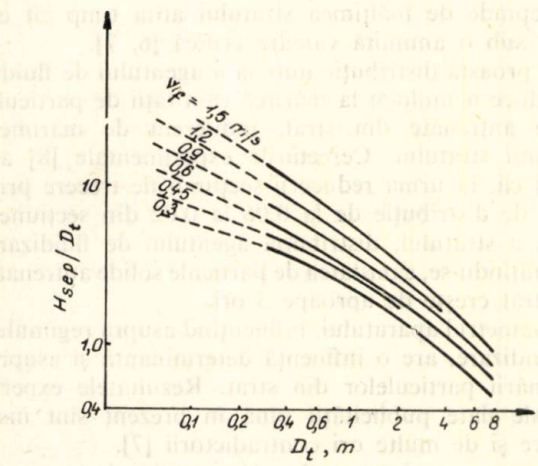


Fig. 3. Depedența înalțimii spațiului de separație de diametrul stratului și de viteza de filtrație [11]. Graficul este valabil pentru $d_p \leqslant 0{,}4$ mm și presiuni până la 35 ata; valorile $\frac{H_{sep}}{D_t}$ obținute din acest grafic pentru valori mici D_t nu iau în considerație efectul pereților [9].

Zenz și Weil [11] au reușit să obțină o corelație empirică, indicînd dependența înălțimii spațiului de separație de diametrul aparatului (stratului) și de viteza de filtrație. Conform acestei corelații, reprezentate grafic în figura 3, înălțimea spațiului de separație crește cu creșterea vitezei de filtrație și scade cu creșterea diametrului aparatului (stratului). Zenz și Weil atrag însă atenția că dependența (fig. 3) nu este suficient de precisă, înălțimile reale de separație fiind mai mari decît cele obținute din graficul din figura 3, datorită neuniformității cîmpului de viteze w_f deasupra stratului fluidizat.

Tabela 1

DEPENDENȚA DE DIFERIȚI FACTORI A PROCESULUI DE ANTRENARE A PARTICULELOR SOLIDE DIN STRATUL FLUIDIZAT

Factorii respectivi	Antrenarea particulelor solide
Distribuția agentului de fluidizare	scade cu îmbunătățirea distribuției inițiale a agentului de fluidizare
Înălțimea stratului	scade cu creșterea înălțimii stratului pentru straturi de înălțimi mici; crește cu creșterea înălțimii stratului pentru straturi de înălțimi mari
Diametrul aparatului	rezultate contradictorii pînă în prezent
Înălțimea spațiului de separație de deasupra stratului fluidizat	pînă la o anumită valoare, scade cu creșterea înălțimii spațiului de separație; de la o anumită valoare a înălțimii spațiului de separație nu mai depinde de aceasta din urmă
Viteza de filtrație	crește cu creșterea vitezei de filtrație
Diametrul particulelor mici	crește cu scăderea diametrului particulelor mici
Diametrul particulelor de bază	are tendința de intensificare cu creșterea diametrului particulelor de bază
Densitatea particulelor mici	pentru $w_f = \text{const.}$, crește cu scăderea densității particulelor mici
Densitatea particulelor de bază	(nu s-au făcut cercetări pînă în prezent)
Forma particulelor mici	scade cu modificarea formei particulelor de la forme geometrice regulate la forme geometrice neregulate
Forma particulelor de bază	(nu s-au făcut cercetări pînă în prezent)
Viscozitatea agentului de fluidizare	pentru $w_f = \text{const.}$, crește cu creșterea viscozității agentului de fluidizare

Proprietățile agentului de fluidizare și ale particulelor solide

Dependența procesului de antrenare a particulelor de proprietățile agentului de fluidizare și ale particulelor solide a fost studiată mai aprofundat, o atenție

deosebită fiind acordată cercetărilor privind influența următorilor factori:

— viteza agentului de fluidizare w_f;

— densitatea și viscozitatea agentului de fluidizare;

— dimensiunea particulelor mici;

— dimensiunea particulelor de bază;

— densitatea și forma particulelor mici.

S-a stabilit [7, 12, 13] că procesul de antrenare a particulelor solide se intensifică brusc atunci cînd viteza de filtrație w_f depășește viteza de planare liberă $w_p = w_{f\max}$ corespunzătoare particulelor de o anumită dimensiune și densitate. Rezultă deci că, pentru $w_f = \text{const.}$, intensitatea procesului de antrenare din strat a particulelor solide crește cu scăderea diametrului sau densității particulelor solide. Influența dimensiunii particulelor de bază nu a fost încă studiată suficient. Se pare [6] că, pentru aceleași condiții, intensitatea procesului de antrenare crește cu creșterea dimensiunii particulelor de bază. Dependența de ceilalți parametri este indicată, pe scurt, în tabela 1.

Cercetări experimentale și expresii de calcul

În figura 4 este dată [12] variația cantității de particule solide antrenate din stratul fluidizat în funcție de conținutul în particule mici și de viteza de filtrație. În această figură se observă o bruscă creștere a cantității de particule antrenate din strat, atunci cînd viteza de filtrație crește sau cînd crește conținutul în particule mici aflate în strat.

Prelucrînd datele experimentale obținute de către mai mulți cercetători [7, 12, 13], L e v a a construit [6] graficul redat în figura 5, în care este dată variația concentrației relative în particule mici aflate în strat $\frac{C}{C_0}$, în funcție de timpul τ. Dacă se aproximează curbele reprezentate în figura 5 cu linii drepte (ceea ce este adevărat pentru primele minute ale procesului), atunci se poate scrie:

$$C = C_0 \cdot e^{-\chi\tau}, \qquad (7)$$

de unde, în urma logaritmării și diferențierii, se obține:

$$\frac{dC}{d\tau} = -\chi C, \qquad (8)$$

unde:

C_0 și C reprezintă concentrația inițială și, respectiv, curentă a stratului fluidizat în particule mici, %;

χ — constanta procesului de antrenare a particulelor solide din stratul fluidizat.

Din formula (8) rezultă că viteza de antrenare a particulelor solide $\frac{dC}{d\tau}$ este direct proporțională cu concentrația în particule mici a stratului la momentul dat, constanta de proporționalitate fiind tocmai constanta procesului de antrenare χ. Constanta χ se poate determina din formula (7) dacă, pe cale experimentală, s-a reușit, în prealabil, să se cunoască celelalte mărimi. Valoarea χ astfel obținută este valabilă

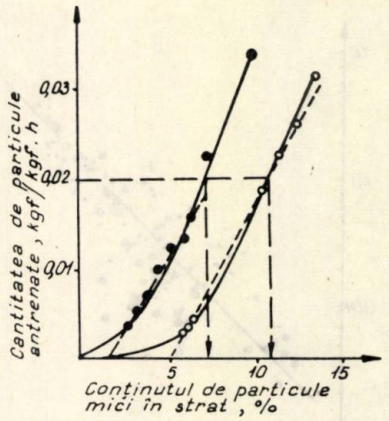


Fig. 4. Variația cantității de particule solide antrenate, în funcție de conținutul în particule mici și de viteza de filtrație [12].

Materialul granular: catalizator.
Particule mici: $d_p = 0{,}0406$ mm.
Particule de bază: $d_p = 0{,}191$ mm.
Viteza de filtrație: ● — $w_f = 0{,}396$ m/s; 0 — $w_f = 0{,}329$ m/s.

numai pentru primele minute ale procesului, pentru că mai tîrziu, așa cum se vede din figura 5, caracterul dependenței $\frac{C}{C_0} = f(\tau)$ se schimbă, datorită atît efectului electrostatic [6], cît și variației înălțimii stratului (regim nestaționar) [9].

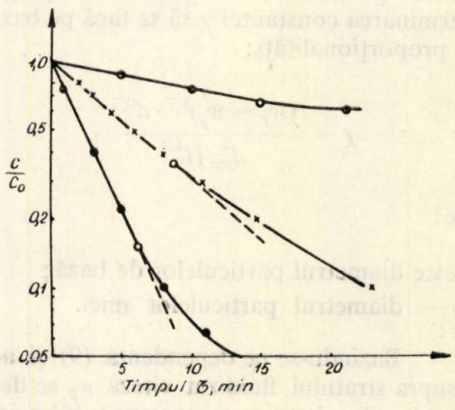


Fig. 5. Variația concentrației relative în particule mici în funcție de timp [6]:

Notația	Autorul	Particule solide	Diametrul d_p al particulelor mici, mm	C_0, %	w_f, m/s
●	O s b e r g [19]	bile de sticlă	0,018	1	0,122
X	H y m a n [7]	bile de sticlă	0,0685	50	0,558
⊙	L e v a [12]	bile de sticlă	0,041	7,8	0,405

O — punctul în care curbele reale se desprind de dreapta (7)

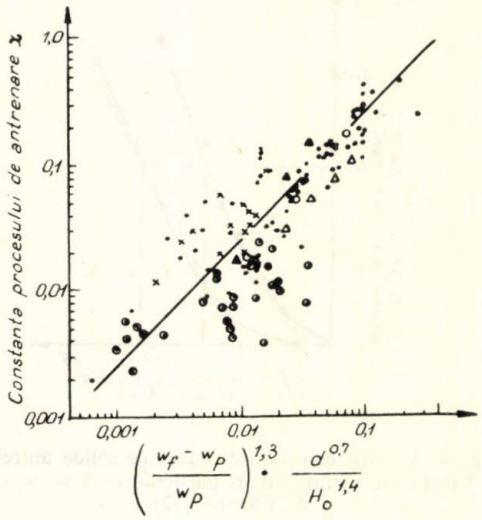


Fig. 6. Verificarea experimentală a formulei (10).
Osberg şi Charlesworth [13]:
● — aer
○ — CO_2
△ — heliu
▲ — freon — 12
} bile de sticlă.
Hyman [7]:
x — aer — bile de sticle.
Leva [12]:
⊙ — aer — catalizator (particule cu muchii ascuţite).

Osberg şi Charlesworth [13] propun ca determinarea constantei χ să se facă pe baza următoarei proporţionalităţi:

$$\chi \sim \frac{(w_f - w_p)^{1,7} \cdot d^{0,7}}{d_{pm}^2 H_0^{1,4}}, \qquad (9)$$

în care:

d este diametrul particulelor de bază;
d_{pm} — diametrul particulelor mici.

Bazîndu-se pe dependenţa (9) şi admiţînd că deasupra stratului fluidizat viteza w_p se determină cu formula (3), Leva a construit [6] graficul din figura 6, curba din acest grafic corespunzînd următoarei ecuaţii:

$$\chi = 2{,}48 \left(\frac{w_f - w_p}{w_p}\right)^{1,3} \cdot \frac{d^{0,7}}{H_0^{1,4}} \qquad (10)$$

După cum se constată din figura 6, abaterea punctelor experimentale de la curba (10) este excesiv de mare, şi Leva o explică prin marea diversitate a datelor experimentale atît din punctul de vedere al condiţiilor de experimentare, cît şi din punctul de vedere al concentraţiilor în particule solide de dimensiuni mici. Leva consideră totuşi satisfăcătoare relaţia (10).

Pentru calculul constantei χ în cazul fluidizării de sisteme polidisperse, Wen şi Hashinger [14] au propus următoarea expresie generalizată:

$$\frac{\chi}{\gamma_a (w_f - w_{pm})} = 1{,}52 \cdot 10^{-5} \left[\frac{(w_f - w_{pm})^2}{g \cdot D_t}\right]^{0,5} \left(\frac{w_f d_{pm}}{a}\right)^{0,725} \left(\frac{\gamma_{pm} - \gamma_a}{\gamma_a}\right)^{1,15}, \qquad (11)$$

verificată experimental pentru următoarele valori:

$d_{pm} = 0{,}041 \div 0{,}147$ mm;
$\gamma_a = 0{,}165 \div 1{,}2$ kgf/m³;
$\gamma_{pm} = 1\,300 \div 5\,000$ kgf/m³;
$w_f = 0{,}22 \div 1{,}32$ m/s,

în care d_{pm}, γ_{pm}, w_{mp} reprezintă greutatea specifică, diametrul şi viteza de planare liberă pentru particulele mici, antrenate din stratul fluidizat.

Wen şi Hashinger susţin că, contrar concluziei lui Leva [6], χ nu depinde de înălţimea stratului şi dimensiunea particulelor de bază în cazul aparatelor de diametru mare, dacă nu sînt prezente anomalii ale fluidizării, ca: pistonarea, formarea de bule etc.

Un interes aparte îl prezintă cercetările experimentale efectuate de Secenov şi Altşuller [15—17] în legătură cu fluidizarea sub presiuni variind de la zero pînă la 15 atm a sistemelor alcătuite din materiale granulare de dimensiuni neomogene. În urma prelucrării şi interpretării datelor experimentale obţinute, Secenov şi Altşuller au ajuns la concluzia că antrenarea particulelor solide din stratul fluidizat se reduce pe măsura creşterii presiunii în sistem, datorită scăderii vitezei de filtraţie a agentului de fluidizare gazos. Evident, un rol pozitiv în acest caz îl are şi gradul de omogenitate al stratului fluidizat.

Razumov şi Larionova [18, 19] au studiat procesul de antrenare din strat a particulelor solide în următoarele cazuri:

a) materialul granular circulă continuu prin strat (schema cu fluidizare continuă);

b) materialul granular nu circulă prin strat.

Pentru calculul cantităţii de material granular antrenat din stratul fluidizat de către agentul de fluidizare, Razumov şi Larionova [19] au propus următoarea formulă de calcul:

$$\frac{\gamma_{pm} w_{pm}}{\gamma_a w_f} = 5{,}95 \cdot \left[\mathrm{Fr} \cdot \frac{\gamma_a}{\gamma_{pm}} \cdot f\right]^{1,365}, \qquad (12)$$

unde:

$\mathrm{Fr} = \frac{w_f^2}{g\, d_{p\,\max}}$ este criteriul lui Froude;

$d_{p\,\max}$ — diametrul cel mai mare al particulelor antrenate, m;

f — fracţiunea în greutate a materialului granular aflat în strat, pentru care este îndeplinită condiţia $w_f - w_{pm} > 0$ şi, deci, poate fi antrenat din strat pentru valoarea dată a vitezei de filtraţie.

Tabela 2

EXPERIMENTAREA INTENSITĂȚII PROCESULUI DE ANTRENARE A PARTICULELOR SOLIDE DIN STRATUL FLUIDIZAT [8]

Nr. crt.	Particule solide	Greutatea specifică γ_p a particulelor solide, kgf/m³	Diametrul particulelor d_i, mm	Agentul de fluidizare gazos	m_v (vezi formula 13)	Sursa bibliografică
1	Catalizator (silicat de aluminiu) microsferic natural	2 350	0,20—0,40	aer	1	[8]
2	Catalizator (silicat de aluminiu) microsferic natural	2 350	0,03—0,63	aer	1	[8]
3	Catalizator (silicat de aluminiu) microsferic artificial	1 880	0,02—0,50	aer	1,14—1,58	[8]
4	Catalizator (silicat de aluminiu) microsferic artificial	1 880	0,03—0,63	aer	1,46—1,75	[8]
5	Catalizator (silicat de aluminiu) sintetic, de formă nedeterminată	1 880	0,03—0,63	aer	1,44—1,61	[8]
6	Nisip cuarțos (de genul nisipului de Văleni)	2 640	0,040; 0,051; 0,067; 0,135; 0,191; 0,226.	aer	0,77—0,97	[12]
7	Catalizator (fier)	4 980	0,040; 0,051; 0,105; 0,135; 0,181; 0,191; 0,224.	aer	0,42—0,71	[13]
8	Bile de sticlă	2 470	0,018; 0,026; 0,036; 0,057; 0,068; 0,145.	aer	1	[13]
9	Bile de sticlă	2 470	19,58	CO_2	0,81—1,30	[13]
10	Bile de sticlă	2 470	19,58	He	0,89—1,40	[13]

($w_f = 0{,}35 \div 0{,}58$ m/s. Suprafața secțiunii libere de trecere prin placa de distribuție: 0,015 ÷ 0,061 din secțiunea totală a stratului.)

De remarcat că la verificarea experimentală de către Razumov și Larionova a ecuației (12), abaterea punctelor experimentale s-a încadrat în limite destul de mari: de la +30,2 pînă la −38,2%.

Un interes practic deosebit îl prezintă rezultatul cercetărilor efectuate de Skoblo și Fridland [8,20—23], care au studiat — în condițiile regimului nestaționar — intensitatea procesului de antrenare a particulelor solide din straturi fluidizate de catalizator (silicat de aluminiu) microsferic sintetic și natural (tabela 2).

Fridland și Skoblo [8] au propus o formulă empirică, cu ajutorul căreia, indiferent de valoarea înălțimii spațiului de separație, poate fi determinată concentrația nominală în particule solide a agentului de fluidizare gazos care părăsește stratul fluidizat:

$$10^2 \frac{G_{pa}}{G_a} = A \cdot \frac{w_f^4 \cdot C^{0,5}}{d_{pm}^{3,53} \cdot H_l^n \cdot F_d} \cdot H_0^k \cdot m_v^4, \qquad (13)$$

unde:

G_{pa} este cantitatea de particule solide antrenate din stratul fluidizat, kgf/h;

G_a — debitul agentului de fluidizare (gaze sau vapori), kgf/h;

C — concentrația particulelor mici în stratul fluidizat, determinată prin raportul dintre greutatea particulelor, pentru care $w_p < w_f$, și greutatea totală a materialului granular aflat în strat;

H_0 — înălțimea inițială a stratului fluidizat, mm;

d_{pm} — diametrul de calcul al particulelor pentru care $w_p < w_f$ (calculat cu formula $d_p = \sum_1^n X_i d_i$, în care d_i se ia ca medie aritmetică a dimensiunilor ochiurilor celor două site succesive d_1 și d_2, iar X_i reprezintă fracțiunea în greutate a particulelor fracțiunii înguste cu diametrul d_i), μ;

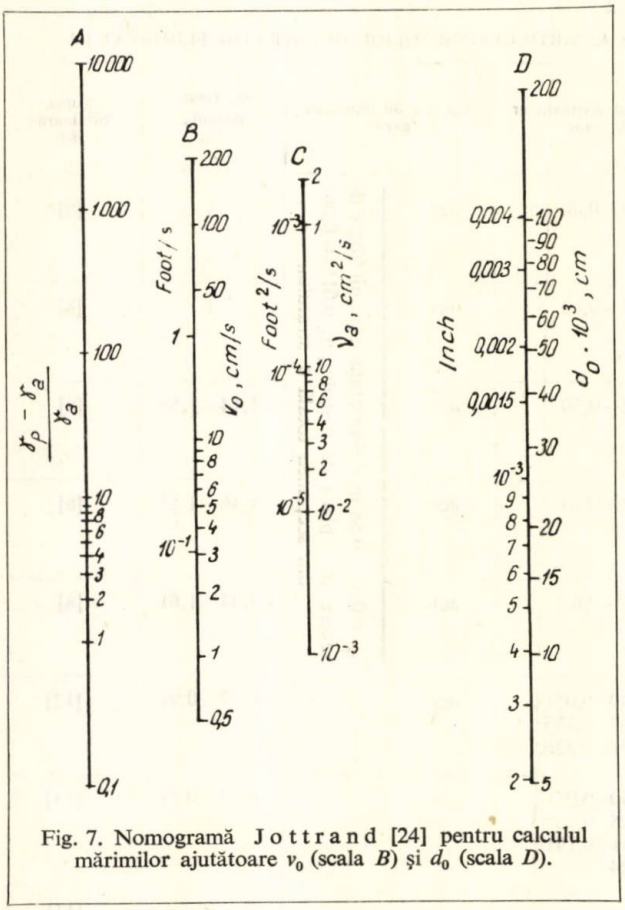


Fig. 7. Nomogramă Jottrand [24] pentru calculul mărimilor ajutătoare v_0 (scala *B*) și d_0 (scala *D*).

H_l — înălțimea liberă deasupra stratului fluidizat (care poate fi mai mare sau mai mică decît înălțimea necesară a spațiului de separație H_{sep}), mm;

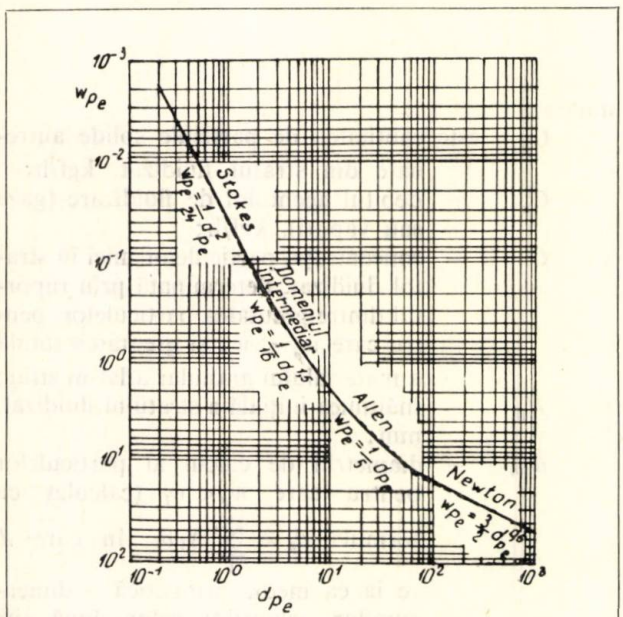


Fig. 8. Graficul Jottrand [24] pentru calculul vitezei echivalente de planare liberă v_{pe}.

F_d — suprafața secțiunii de trecere prin placa de distribuție, exprimată în fracțiuni din suprafața secțiunii transversale a stratului fluidizat;

m_v — coeficientul de corecție considerînd proprietățile fizice ale sistemului mediu gazos — particule solide;

A, n, k — coeficienții care depind de raportul H_l/H_{sep} și de înălțimea stratului H_0 (tabela 3).

Tabela 3

COEFICIENȚII A,n ȘI k PENTRU DIFERITE VALORI H_l/H_{sep} ȘI H_0 [8]

Coeficienții	$H_l \leqslant H_{sep}$		$H_l \geqslant H_{sep}$	
	$H_0 \leqslant 88$ mm	$H_0 > 88$ mm	$H_0 \leqslant 88$ mm	$H_0 > 88$ mm
A	$2{,}58 \cdot 10^{11}$	10^{11}	$5{,}92 \cdot 10^{8}$	$3{,}35 \cdot 10^{7}$
n	1,01	1,01	0,273	0,273
k	—0,259	0,359	—0,259	0,359

Dacă se admite cazul studiat de Skoblo și Fridland ca model, atunci, pe baza teoriei similitudinii, se poate demonstra [20] că coeficientul de corecție m_v poate fi calculat cu următoarea formulă aproximativă:

$$m_v \approx \frac{w_p'}{w_p}, \qquad (14)$$

în care:

w_p' este viteza de planare liberă a particulelor solide în cazul modelului (catalizator silicat de aluminiu microsferic natural avînd $\gamma_p' = 2\,080$ kgf/m³ și aer la 20°C și presiunea atmosferică);

w_p — viteza de planare liberă a particulelor solide în cazul concret dat.

Calculul vitezelor w_p' și w_p se poate face cu ajutorul nomogramelor din figurile 7 și 8, construite de Jottrand [24], în felul următor: cunoscînd proprietățile materialului granular și ale agentului de fluidizare atît pentru model, cît și pentru cazul concret dat, se calculează mărimea ν_a (scala *C*) și $\frac{\gamma_p - \gamma_a}{\gamma_a}$ (scala *A*), și din nomograma din figura 7 se determină, pentru ambele cazuri, mărimile ajutătoare v_0 (scala *B*) și d_0 (scala *D*). Prin împărțirea diametrului de calcul d_p al particulelor respective la mărimea d_0 corespunzătoare, se obține un diametru echivalent de calcul $d_{pe} = \frac{d_p}{d_0}$, cu ajutorul căruia, din graficul din figura 8, se determină o viteză echivalentă de planare liberă $w_{pe} = w_p'/v_0$ pentru model și $w_{pe} = w_p/v_0$ pentru cazul

Tabela 4

DATE REFERITOARE LA FIGURA 9

Numărul experienței	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	8′
Agentul de fluidizare și particulele solide	Aer-catalizator microsferic natural [8]										Aer-catalizator sintetic [8]		Aer-nisip cuarțos [12]		Aer-catalizator fier [13]		Aer-bile de sticlă [13]			CO_2— bile de sticlă [13]	He — bile de sticlă [13]	Aer-catalizator microsferic natural [8]
H_0 mm	88	88	132	132	132	176	280	280	280	280	280	280	172	129	137	91	214	139	100	—	—	280
F_d, %	6	3,4	6	3,4	1,5	6	6,78	4,84	6,78	4,7	6,78	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,7

Tabela 5

COEFICIENTUL m_v ȘI EROAREA RELATIVĂ A RELAȚIEI (13) FAȚĂ DE PUNCTELE EXPERIMENTALE [23]

Autorul	w_f, m/s	C	H_0, mm	d_i, mm	H_l, mm	F_d	m_v	Numărul punctelor experimentale	Eroarea relativă, %
Ghiproneftemaș (U.R.S.S.)	0,3—0,65	0,18—0,87	270	0,035—0,102	1 990	0,05	1,12—1,37	43	21,7
Molstadt, B. W., Moser, J. F. [26]	0,92—1,31	0,15—0,65	3 200—4 700	0,200—0,260	4 500—5 200	0,05	1,39—1,5	10	3,6
Uzina din Most (R. S. Cehoslovacă)	2,5	0,16	4 000	0,225	18 800	0,06	1,59	1	16,8
Gurvici, V. V. [27]	0,4	0,8	4 000	0,060	5 600	0,04	0,91	1	12,3
Othmer, D. [25]	0,61—0,73	1	4 000—4 400	0,060	6 000—6 600	0,04	0,95	2	21,3
Fridland, M. I. Skoblo, A. I. [8; 21]	0,35—0,58	0,09—0,37	88—176	0,080—0,092	984—1 116	0,04—0,06	1	4	14,7

concret dat. De aici se obțin valorile w_p' și w_p, întrucît mărimea v_0 este cunoscută.

În cazul cînd sînt cunoscute: w_f, compoziția materialului granular aflat în strat, H_0 și H_l, diametrul aparatului D_t, construcția sistemului de distribuție, γ_a, ν_a și γ_p, pentru calculul procesului de antrenare a particulelor solide în cazul aparatelor industriale cu strat fluidizat Skoblo și Fridland recomandă [20] folosirea următoarei metodici:

1) se stabilește concentrația în particule, pentru care $w_p < w_f$, și pentru aceste particule se calculează diametrul de calcul d_{pm};

2) cu ajutorul nomogramei (fig. 7) și a graficului (fig. 8) se determină vitezele de planare liberă w_p' și w_p, așa cum a fost arătat mai înainte;

3) se calculează coeficientul cu corecția m_v cu formula (14);

4) pentru sistemul de distribuție dat se determină F_d;

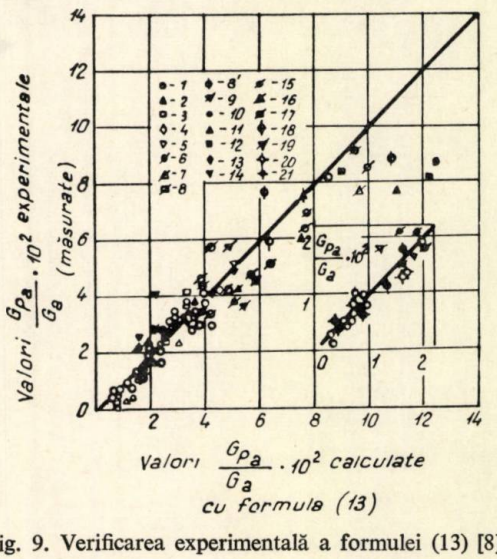


Fig. 9. Verificarea experimentală a formulei (13) [8].

5) pentru w_f și D_t cunoscute, din figura 3 se determină înălțimea necesară a spațiului de separație H_{sep} și se calculează raportul H_t/H_{sep};

6) în funcție de mărimile H_t/H_{sep} și H_0, din tabela 3 se scot mărimile coeficienților A, n și k;

7) cu ajutorul formulei (13) se determină cantitatea de particule solide antrenate din stratul fluidizat în condițiile tehnologice date.

În figura 9 este dată [8] verificarea experimentală a relației (13), iar în tabela 5 sînt date [23] valorile calculate pentru m_v și eroarea relativă față de punctele experimentale în cazul folosirii și a altor date experimentale [12, 13, 25—27], în afara celor obținute de Skoblo și Fridland.

Bibliografie

1. Westfried, F. și Cazacu, C. Asupra rezistenței hidroaerodinamice a straturilor de particule fluidizate într-un curent ascendent de fluid. În: Studii și cercetări energetice **10**, nr. 1, 1960.
2. Pettyjohn, E. S. și Christiansen, E. B. Effect of particle shape on free — settling rates of isometric particles. În: Chem. Eng. Progr., **44**, 1948, p. 157—172.
3. Dallavalle, J. M. Micromeritics. Pitman Publishing Corporation, New York, 1948.
4. Korn, A. H. În: Chem. Eng., **57**, 1950, p. 108; **58**, 1951, p. 178,
5. Lapple, C. E. și Shepherd, C. B. În: Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 605.
6. Leva M. Fluidization. Mc Graw Hill, New York-Toronto-London, 1959.
7. Hyman, D. Ph. D. thesis. MIT, Cambridge, 1952.
8. Fridland, M. I. și Skoblo, A. I. Issledovanie protessa vînosa ciastiț iz kipiașcevo sloia. În: Neft i gaz, nr. 1, 1960, p. 71—78.
9. Zabrodski, S. S. Ghidrodinamika i teploobmen v psevdoojijennom sloe. Gosenergoizdat, Moskva — Leningrad, 1963.
10. Jolley, J. și Stanton, J. E. Fluidization of beds of coal and coke particles: some effects of size of particles and viscosity, density and velocity of gas. În: J. Appl. Chem. (London), nr. 2, suppl. I, 1952, p.62—68.
11. Zenz, F. A. și Weil, N. A. A theoretical — empirical approach to the mechanism of particle entraiment front fluidized beds. În: A. I. Ch. E. Journal, 4, nr. 4, 1958, p. 472—479.
12. Leva, M. Elutriation of fines from fluidiz ed systems. În: Chem. Eng. Progr., 47, 1951, p. 39—45.
13. Osberg, G. L. și Charlesworth, D. H. Elutriation in a fluidized bed. În: Chem. Eng. Progr., **47**, 1951, p. 566—570.
14. Wen, C. Y. și Hashinger, R. F. Elutriation of solid particles from a dense — phase fluidized bed. În: A. I. Ch. E. Journal, **6**, nr. 2, 1960, p. 220—226.
15. Secenov, G. P. și Altșuller, V. S. Primenenie vîsokih davlenii v gazogheneratorah s kiniașcim sloem. În: Gazovaia prom., nr. 11, 1958.
16. Altșuller, V. S. și Secenov, G. P. O nekotorîh usloviah normalnoi raboti gazogheneratorov s kipiașcim sloem. Trudî In-ta goriuci. iskopaemîh AN SSSR, nr. 11, 1959, p. 139—147.
17. Secenov, G. P. și Altșuller, V. S. Vliianie davleniia na povedenie kipiașcevo sloia. În: Trudî ITI AN SSSR, nr. 11, 1959, p. 188—197.
18. Razumov, I. M. și Larionova, L. J. K rasciotu unosa melkozernistovo materiala iz reaktornîh ustroistv s psevdoojijennîmi sloiami katalizatora. În: Him. mașinostroenie, nr. 4, 1959, p. 19.
19. Razumov, I. M. și Larionova, L. T. K rasciotu kolicestva melkozernistovo materiala, unosimovo gazovîm potokom iz psevdoojijennogo sloia. În: Him. mașinostroenie, nr. 1, 1961, p. 13—14.
20. Fridland, M. I. și Skoblo, A. I. Modelirovanie protessa vînosa ciastiț iz kipiașcevo sloia. În: Him. mașinostroenie, nr. 5, 1960. p. 18—21.
21. Fridland, M. I. și Skoblo, A. I. Mehaniceski unos ciastiț gazom v apparatah s kipiașcim sloem. Trudî MINH i GP, **28**, 1960, p. 93.
22. Fridland, M. I. și Skoblo, A. I. O provale ciastiț cerez otverstia raspredelitelnoi reșetki. În: Neft i gaz, nr. 9, 1960, p. 97—101.
23. Fridland, M. I., Razumov, I. M. și Skoblo, A. I. O rasciote velicinî unosa ciastiț gazom v apparatah s kipiașcim sloem. În: Him. i tehnol. topl. i masel, nr. 2, 1961, p. 36—38.
24. Jottrand, R. Calculation of terminal falling velocity of particles in fluids. În: Brit. Chem. Engng., nr. 3, 1958, p. 143—145.
25. Othmer, D. (editor) Fluidization. Mc Graw — Hill, New York — Toronto—London, 1956.
26. Molstadt, B. W. și Moser, J. F. Method of scouring equipment in a fluid coking. SUA, Pat. 2735806, 21.02.1956.
27. Gurvici, V, V. Opît raboti țiklonov na zarubejnih ustanovkah kataliticeskovo krekinga. În: Him i tehnol topliv i masel, nr 4—5, 1957.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

OBŢINEREA ALUMINIULUI prin procedee neelectrolitice a constituit obiectul a numeroase cercetări, în ultimii ani, în multe ţări. Dintre metodele elaborate, una, recent pusă la punct în Canada, este în curs de industrializare. Ea constă în încălzirea mineralelor, conţinînd aluminiu pînă la temperatura de reacţie, şi tratarea acestui material cu triclorură de aluminiu gazoasă.
Din reacţie rezultă monoclorură de aluminiu, care, prin răcire şi condensare, se separă în aluminiu şi triclorură de aluminiu, care se reintroduce în circuit. Trecerea din faza de laborator la faza-pilot a acestui procedeu, care apare foarte interesant din punct de vedere economic, a pus probleme dificil de rezolvat pentru combaterea coroziunii în condiţiile de temperatură în care se desfăşoară procesul. Pentru trecerea la instalaţii industriale a fost necesar un efort susţinut de cercetare.

AMINELE ALIFATICE s-au dovedit a provoca tulburări fiziologice importante asupra larvelor unor insecte, şi în special asupra larvelor de ţînţari. Insectele provenite din larve astfel intoxicate sînt incapabile de a mai zbura. Aceste observaţii, deşi nu permit tragerea unor concluzii definitive, prezintă interes, întrucît aminele alifatice sînt volatile şi nu lasă vreun reziduu după evaporare.

UN NOU TIP DE FIBRĂ SINTETICĂ, conţinînd 50—90% poliamide şi restul de 50—10% poliesteri, a fost recent realizat prin amestecare, în stare topită, a celor două produse macromoleculare. Între cele două produse nu are loc formarea vreunui copolimer. Poliesterul este fin dispersat în masa de poliamidă, prin filare, rezultînd fibre de poliesteri sub un micron. Pentru început, noua fibră este utilizată la fabricarea reţelelor-cord pentru anvelope şi se prevede folosirea ei la fabricarea covoarelor.

UN PROCEDEU NOU de obţinere directă a pulberii de fier a fost recent industrializat în Canada, la un nivel de producţie de 16 000 t/an. El constă în separarea magnetică a oxidului de fier şi reducerea acestuia cu ajutorul unui curent de hidrogen lipsit de urme de carbon. Pulberea de fier astfel rezultată are o puritate corespunzătoare utilizării ei în metalurgia pulberii.

UN NOU CATALIZATOR PE BAZĂ DE ALUMOSILICAŢI a fost recent realizat pentru alchilarea hidrocarburilor aromatice cu ajutorul olefinelor C_2—C_{12} sau al halogenurilor de alchil, în fază lichidă. Noul catalizator se remarcă printr-o activitate catalitică ridicată şi printr-o selectivitate remarcabilă, determinată, în principal, de structura sa cristalină. Catalizatorul se caracterizează prin prezenţa unor centri activi cu caracter acid, care uşurează realizarea reacţiei de alchilare, fără să apară reacţiile secundare ce au loc atunci cînd, pentru alchilare, se folosesc drept catalizatori acizii minerali.

TRIETILENDIAMINA, asociată cu oxidul de etilenă drept cocatalizator, permite realizarea de poliuretani cu calităţi superioare. Acest lucru se datoreşte faptului că, în afara reacţiei dintre izocianaţi şi polieteri, favorizată de trietilendiamină, oxidul de etilenă folosit drept cocatalizator imprimă o reacţie de trimerizare a izocianaţilor cu izocianuraţi.

HIDRAZINA şi-a găsit recent o nouă utilizare practică, şi anume aceea de ridicare la suprafaţă a navelor scufundate. Un dispozitiv flexibil şi elastic de forma unui balon, în care s-a introdus hidrazină, a fost cufundat la adîncimea de 210 m şi legat de o epavă. Apoi s-a provocat descompunerea hidrazinei în gaze, care au permis ridicarea la suprafaţă a epavei. Prin acest sistem se preconizează ridicarea la suprafaţă a unor obiecte grele situate la adîncimi de pînă la cîteva mii de metri.

FLUORURA DE CALCIU ULTRADENSĂ este utilizată la fabricarea de creuzete, plăci, discuri şi alte subansambluri care trebuie să reziste la acţiunea acidului fluorhidric la temperaturi de pînă la 1 000°C. Acest produs rezistă, de asemenea, la acţiunea fluorului pînă la aceeaşi temperatură, precum şi la acţiunea calciului topit la temperaturi de pînă la 900°C.

HEPARINA poate fi legată chimic cu majoritatea materialelor plastice, în vederea utilizării acestora la confecţionarea unor organe interne artificiale. Cercetări recente efectuate în S U.A. au dus la concluzia că majoritatea polimerilor reacţionează cu heparina, formîndu-se legături între grupele de amoniu cuaternar ale acestora şi grupele sulfat ale heparinei. Heparinizarea materialelor plastice este necesară la confecţionarea unor organe interne artificiale pentru a se evita formarea unor cheaguri de sînge pe suprafaţa acestora, după introducerea lor în organism.

UN NOU ALIAJ DE CUPRU-NICHEL-BERILIU, în proporţii de 69,5 : 30 : 0,5, posedă aceleaşi rezistenţe la acţiunea corosivă a apei de mare ca şi aliajele cupru-nichel, 70:30, şi aceleaşi proprietăţi mecanice ca şi bronzurile de aluminiu şi oţelurile-carbon. După un tratament termic şi o recoacere, noul aliaj prezintă o rezistenţă la rupere şi o limită de elasticitate dublă faţă de aliajele cupru-nichel 70 : 30 uzuale. Noul aliaj se întrevede a fi utilizat la confecţionarea de schimbătoare de căldură, corpuri de robinete, precum şi unele subansambluri pentru construcţiile navale.

NOI PROCEDEE CONTINUE DE FABRICARE A POLIESTERILOR au fost recent puse la punct în Japonia la nivel de instalaţii-pilot, pornind de la acid tereftalic. Un procedeu continuu de polimerizare, pornind de la dimetiltereftalat, a fost realizat încă din anul 1963 la un nivel de 30 t/zi poliester. Acest procedeu, pus la punct de către Toyo Rayon, a fost cedat şi firmei Hoechst, care, în schimbul licenţei primite, a acordat licenţa fabricaţiei fibrelor poliesterice. Procedeul continuu de esterificare pornind de la dimetiltereftalat constă în următoarele faze principale: formarea esterului,

formarea prepolimerului şi polimerizarea finală. Procedeul continuu duce la un preţ de cost al polimerului cu cîteva procente mai redus decît procedeul discontinuu. Prima fază de formare a esterului are loc la presiunea atmosferică, în prezenţă de catalizator, cu recuperarea alcoolului metilic. A doua fază, de trecere a esterului în prepolimer, are loc sub vacuum. Cea de-a treia fază, de polimerizare finală, are loc sub vid înaintat. Excesul de etilenglicol din faza a doua şi a treia este recuperat. La punerea la punct a acestui procedeu au apărut dificultăţi în alimentarea şi evacuarea continuă la ultimele două faze, ţinînd seamă de durata reacţiilor în aceste faze. Un alt procedeu de polimerizare continuă, pus la punct şi mai recent, porneşte de la acid tereftalic.

Acest procedeu constă în următoarele faze: purificarea acidului tereftalic, alimentarea continuă a unui esterificator cu acid tereftalic purificat şi cu etilenglicol, în prezenţă de catalizator, cu formare de *bis*-(2-hidroxietil)tereftalat. Produsul este polimerizat catalitic în continuare la polietilentereftalat, care, în stare topită, poate fi extins sau filat. În comparaţie cu procedeul de polimerizare utilizat pînă în prezent şi care pornea de la dimetiltereftalat, noul procedeu prezintă următoarele avantaje:

— Se renunţă la trecerea acidului tereftalic în ester, precum şi la recuperarea alcoolului metilic rezultat la condensarea dimetiltereftalatului cu etilenglicol.

— În comparaţie cu procedeele discontinue, noul procedeu reduce consumul de energie şi utilităţi şi permite realizarea unui polimer uniform, care poate fi direct filat, eliminîndu-se depozitarea, manipularea şi topirea polimerului pentru filare. Cheltuielile de industrializare sînt mai reduse cu 20% în procedeul continuu, în comparaţie cu procedeul discontinuu pornind de la dimetiltereftalat, şi cu numai cîteva procente în comparaţie cu procedeul discontinuu pornind de la acid tereftalic liber. Una dintre problemele de ordin tehnologic cele mai dificile, care a trebuit să fie rezolvată în noul procedeu de esterificare continuu pornind de la acidul tereftalic, a fost dimensionarea reactorului, ţinînd seamă de faptul că acidul tereftalic este relativ puţin solubil în etilenglicol.

FORMAMIDA este utilizată la prepararea îngrăşămintelor lichide. Lichidă la temperatura obişnuită şi avînd o presiune de vapori redusă, formamida este miscibilă cu apa şi amoniacul şi serveşte ca dizolvant la dizolvarea multor săruri minerale utilizate ca îngrăşăminte chimice, cum sînt azotatul de amoniu, fosfatul de amoniu, clorura de potasiu etc.

ANHIDRIDA FTALICĂ se fabrică prin procedeul « Chemische Fabrik von Heyden », pornind fie de la naftalină, fie de la *o*-xilen pe o aceeaşi instalaţie, folosind acelaşi catalizator. Procedeul constă în încălzirea aerului necesar oxidării la temperaturi variind între 140 şi 150°C şi saturarea acestuia cu naftalină sau cu *o*-xileni, obţinîndu-se un amestec de aer-hidrocarbură sub limita de explozie. Amestecul de gaze este introdus într-un reactor tubular umplut cu catalizator, în care, prin spaţiul intertubular, căldura de reacţie este preluată cu ajutorul unei sări topite ce funcţionează ca fluid purtător de căldură. Acest fluid transportă căldura la un generator de abur de înaltă presiune. Vaporii de anhidridă ftalică rezultaţi din reactor sînt răciţi într-un schimbător de căldură, din care căldura este, de asemenea, valorificată pentru obţinerea aburului. Apoi vaporii de anhidridă ftalică sînt condensaţi. Excesul de aer folosit la oxidare este eliminat în atmosferă după purificare, iar anhidrida ftalică brută este deshidratată prin încălzire şi apoi distilată sub vid pentru obţinerea unui produs cu o puritate de 99,7—99,0%. Dintr-o tonă de *o*-xilen de 95—96% se obţin 970 kg anhidridă ftalică; în cazul folosirii de naftalină cu un punct de topire de 79°C, dintr-o tonă de naftalină se obţin 925 kg anhidridă ftalică.

ANHIDRIDA MALEICĂ se obţine prin oxidarea benzenului prin procedeul Lurgi, cu ajutorul aerului ca agent de oxidare. Benzenul necesar acestei fabricaţii trebuie să aibă o concentraţie minimă de 95% volum şi un interval de distilare sub 3°C. Conţinutul maxim de sulf este de 0,3%. Aerul necesar oxidării se usucă şi se filtrează în prealabil. Benzenul este pulverizat într-un curent de aer preîncălzit, iar amestecul rezultat este introdus într-un reactor conţinînd un fascicul tubular vertical umplut cu catalizator. Căldura de reacţie este preluată din spaţiul intertubular cu ajutorul unei sări topite, care menţine în zona de reacţie o temperatură constantă. Căldura de reacţie este utilizată la obţinerea aburului. Gazele rezultate din reacţie conţinînd anhidridă maleică şi o mică cantitate de benzen neoxidat sînt răcite într-un schimbător de căldură care foloseşte şi ca generator de abur. Prin răcirea gazelor, circa 90% din anhidrida maleică existentă sublimă. Sublimatoarele sînt reîncălzite alternativ pentru topirea anhidridei maleice, care este apoi colectată. Gazele rezultate după sublimare sînt spălate cu apă, cu formarea unei soluţii apoase de anhidridă maleică. În continuare, gazele sînt spălate cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu. Benzenul nereacţionat este recuperat prin adsorbţia acestuia pe cărbune activ. Apoi gazele reziduale, lipsite de orice miros, sînt eliminate în atmosferă. Anhidrida maleică brută este supusă distilării sub vid în proces discontinuu. Din recuperarea anhidridei maleice în apă rezultă acid fumaric, care, după o purificare pe cărbune activ şi o recristalizare, poate fi folosit în industria alimentară. Din o tonă de benzen se obţin 760 kg anhidridă maleică şi 80 kg acid fumaric.

METANOLUL se obţine prin procedeul ICI din gazul de sinteză în două faze: sinteza propriu-zisă şi distilarea. Gazul de sinteză este introdus într-un convertizor, unde, la presiuni de pînă la 350 at şi la temperaturi de pînă la 375°C, are loc sinteza. Metanolul brut rezultat trece apoi printr-un separator la o instalaţie de distilare. Catalizatorul folosit în convertizor are o perioadă de utilizare de minimum doi ani, după care se cerne şi se reţine pentru o nouă reutilizare cea mai mare parte a acestuia. Distilarea metanolului brut are loc în două coloane succesive. Prima serveşte la eliminarea impurităţilor volatile şi în special a dimetileterului, care se elimină pe la partea superioară şi este utilizat drept combustibil.

Cea de-a doua coloană serveşte la eliminarea apei care este prezentă în metanolul brut în cantităţi care depind de proporţia de bioxid de carbon din gazul de sinteză. Tot în această coloană se separă şi o fracţiune de alcooli superiori. Consumul specific de gaze de sinteză pe tona de metanol depinde de compoziţia acestuia. În cazul folosirii unui gaz de sinteză conţinînd 0,1% bioxid de carbon şi maximum 1,7% gaze, care nu intră în reacţie, ca metanul, azotul şi argonul, consumul de gaz de sinteză este de 2 500 N m^3/t metanol.

Dacă pentru obţinerea gazului de sinteză se porneşte de la fracţiuni petroliere prin reformare cu vapori, consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de metanol rafinat sînt următoarele:

Hidrocarburi ca materie primă	0,48 t
Hidrocarburi drept combustibil	0,37 t
Energie electrică	530 kWh
Apă	1,15 t

Instalaţia nu necesită consum de abur.

I. Al. Crişan şi Agnes Lakatos

ANALIZA COMPLEXONOMETRICĂ A CAOLINULUI

Caolinul este un silicat de aluminiu hidratat, de compoziţie $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Caolinul natural conţine cantităţi variabile (0,2—1,8%) de compuşi de fier, calciu, magneziu, titan, sodiu şi potasiu, iar în unele cazuri şi sulf, mangan, cupru, vanadiu etc. De aceea, la analizele curente din laboratoarele industriale, trebuie să se determine, alături de componentele principale ale caolinului (silicea şi alumina), şi fierul, titanul, calciul şi magneziul. Celelalte componente fiind în urme, se determină mai rar, în funcţie de cerinţele producţiei, iar analiza lor constituie o problemă aparte.

Pentru analiza silicaţilor naturali, metodele analitice clasice, în special cele gravimetrice, dau rezultate corecte, dar sînt greoaie şi de lungă durată. Acest fapt a impus căutarea unor soluţii care să permită scurtarea timpului de analiză. În cazul analizei caolinului se mai folosesc unele metode care ar mai putea fi îmbunătăţite [1—4]; în ultimii ani s-au propus şi metode rapide de analiză, în special metode complexonometrice [5—14]. Dintre metodele rapide de analiză, cea mai bună este metoda Liteanu şi Bran [6, 17], care permite scurtarea timpului de analiză atît prin insolubilizarea rapidă şi uşoară a silicei (metoda cu glicerină şi clorură de amoniu), cît şi prin determinarea volumetrică (complexonometrică) a aluminiului, fierului, calciului şi magneziului. Dar în această metodă, calciul şi magneziul se determină pe două probe separate, şi anume se determină pe o cotă-parte calciul, prin titrare directă cu complexon III, la $p\mathrm{H} = 13$, în prezenţă de murexid şi verde naftol, iar, pe o altă cotă-parte, se determină suma cationilor de calciu + magneziu, prin titrare cu complexon III, la $p\mathrm{H} = 10$, în prezenţă de eriocrom negru T, magneziul obţinîndu-se prin diferenţă.

În urma unui studiu teoretic al condiţiilor de formare a etilendiaminotetraacetaţilor de calciu şi de magneziu (notaţi prescurtat CaY^{2-} şi MgY^{2-}), în funcţie de aciditatea mediului de reacţie, în lucrarea de faţă se justifică metoda lui Körös [15] pentru determinarea Ca^{2+} şi Mg^{2+} pe aceeaşi probă; pe această bază se propune o nouă metodă, mai simplă şi mai rapidă, pentru analiza caolinului.

Consideraţii teoretice

Descompunerea unui complexonat M_pZ_q sub acţiunea unui acid tare sau a unei baze tari este o reacţie de substituţie cu reactant neparticipant la alte echilibre [16], ca, de exemplu:

$$mM_pZ_q + rH^+ \rightleftharpoons oH_zZ + mpM^{q-} \qquad (1)$$

sau:

$$mM_pZ_q + r\mathrm{HO}^- \rightleftharpoons nM_t(\mathrm{OH})_v^{(qt-v)+} + mqZ^{p+} \qquad (2)$$

Pentru calculul concentraţiei ionilor de hidrogen la echilibrul stoichiometric al reacţiilor (1) şi (2) sînt valabile formulele:

$$[\mathrm{H}^+]_1 = \sqrt[r]{\frac{o^0 \cdot p^{mp} \cdot c_0^{o+mp-m} \cdot \beta^{o+mp} \cdot K^m_{M_pZ_q}}{m^o \cdot (1-\beta)^m \cdot K^o_{H_zZ}}} \qquad (3)$$

şi:

$$[\mathrm{H}^+]_2 = \sqrt[r]{\frac{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot P^r_{\mathrm{H_2O}} \cdot K^n_{M_t(\mathrm{OH})_v^{(qt-v)+}}}{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq+n} \cdot \beta^{mq+n} \cdot K^m_{M_pZ_q}}} \qquad (4)$$

Tabela 1

*p*H-UL DE ÎNCEPUT ŞI SFÎRŞIT DE DESCOMPUNERE A ETILENDIAMINOTETRAACETAŢILOR DE CALCIU ŞI MAGNEZIU SUB ACŢIUNEA UNUI ACID TARE, CONFORM REACŢIILOR (6) ŞI (8)

M_pZ_q / β / c_0	MgY^{2-}				CaY^{2-}			
	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999
10^{-1}	8,14	6,14	3,15	2,65	6,26	4,26	2,21	1,71
10^{-2}	9,14	7,14	3,65	3,15	7,26	5,26	2,71	2,21
10^{-3}	10,14	8,14	4,65	3,65	8,26	6,26	3,21	2,71

Tabela 2

*p*H-UL DE ÎNCEPUT ŞI SFÎRŞIT DE DESCOMPUNERE A ETILENDIAMINOTETRAACETAŢILOR DE CALCIU ŞI MAGNEZIU SUB ACŢIUNEA UNEI BAZE TARI, CONFORM REACŢIILOR (9) ŞI (10)

MY^{2-} / β / c_0	MgY^{2-}		CaY^{2-}	
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}
10−1	13,11	15,11	18,16	16,16
10−2	12,11	14,11	17,60	15,60
10−3	11,11	13,11	16,60	14,60

Observaţie. — Pentru β = 0,99 şi β = 0,999, calculul duce la valori de *p*H practic nerealizabile, ceea ce înseamnă că complexonaţii respectivi nu sînt descompuşi total nici în mediu puternic bazic.

unde:

c_0 este concentraţia analitică iniţială a substanţei M_pZ_q;

β — gradul de transformare a acestei substanţe în reacţia dată;

P_{H_2O} — produsul ionic al apei;

K — constanta de stabilitate a substanţei precizate la indice.

Aplicînd aceste formule la descompunerea CaY^{2-} şi MgY^{2-} sub acţiunea unor acizi tari şi baze tari, potrivit reacţiilor:

$$MgY^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-} + Mg^{2+} \quad (5)$$

$$MgY^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + Mg^{2+} \quad (6)$$

$$CaY^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-} + Ca^{2+} \quad (7)$$

$$CaY^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + Ca^{2+} \quad (8)$$

$$MgY^{2-} + HO^- \rightleftharpoons MgOH^+ + Y^{4-} \quad (9)$$

$$CaY^{2-} + HO^- \rightleftharpoons CaOH^+ + Y^{4-} \quad (10)$$

se obţin rezultatele trecute în tabelele 1 şi 2.

Din datele prezentate în tabelele 1 şi 2 se constată că MgY^{2-} are un domeniu de stabilitate cuprins între *p*H = 9—10 şi *p*H = 11—12 (în soluţii de 10^{-3} — 10^{-2} *M*), în timp ce CaY^{2-} are un domeniu de stabilitate mult mai larg, cuprins între *p*H = 7—8 şi *p*H = 16—17 (în soluţii 10^{-3} — 10^{-2} *M*). De aici rezultă că complexonatul de magneziu este practic total descompus într-un mediu puternic bazic (*p*H > 12), deci el nu se poate forma în prezenţa alcaliilor, în timp ce complexonatul de calciu practic nu este descompus nici în medii foarte alcaline (la *p*H > 14). În modul acesta se justifică teoretic metoda dată de K ö r ö s [15] pentru titrarea magneziului şi calciului pe aceeaşi probă, după care se determină mai întîi calciul prin titrare directă cu complexon III, în prezenţă de murexid, la *p*H = 13 (stabilit cu soluţie de NaOH) — cînd complexonatul de magneziu nu se formează — apoi, după neutralizare cu acid clorhidric, se determină magneziul, prin titrare cu complexon III în prezenţă de eriocrom negru T, la *p*H = 10 (stabilit cu soluţie de amoniac), deci exact în domeniul de stabilitate al MgY^{2-}.

Partea experimentală

Ţinînd seamă de concluziile arătate, analiza caolinului se poate efectua după următorul procedeu:

a) *Dezagregarea caolinului şi determinarea silicei*

O probă de aproximativ 1 g caolin fin pulverizat se dezagregă într-un creuzet de platină cu 10 g carbonat de sodiu anhidru. Topitura răcită se dizolvă în acid clorhidric concentrat, se evaporă pe baie de apă pînă la sec şi se insolubilizează silicea după L i t e a n u şi B r a n [17] prin adăugare de 15—20 ml soluţie de NH_4Cl 10—15% în glicerină, încălzind totul la 160—170°C. După răcire se diluează cu 30—40 ml HCl 2*n* şi se filtrează pe pîlnie Büchner la trompă, spălînd precipitatul cu apă caldă. În continuare, silicea se calcinează, se cîntăreşte, apoi se volatilizează cu acid fluorhidric şi acid sulfuric sau, mai bine, cu 5 g amestec format din 12 părţi fluorură de amoniu, o parte sulfat de amoniu şi 1/2 părţi azotat de amoniu [17], pînă nu se mai degajă fum alb. După răcire, se cîntăreşte; din diferenţă se calculează silicea. Reziduul se topeşte cu pirosulfat de potasiu, se dizolvă în apă distilată şi se adaugă la filtratul iniţial, care se completează apoi cu apă distilată la 500 ml într-un balon cotat.

b) *Determinarea titanului*

Pe o cotă-parte se determină titanul colorimetric, cu H_2O_2, după metoda indicată în STAS 166—64.

c) *Determinarea fierului şi a aluminiului*

O cotă-parte de 100 ml din filtratul de la separarea silicei se tratează cu amoniac, adăugat în picături, pînă la precipitarea integrală a hidroxizilor de fier, aluminiu şi titan. După fiecare adaos de amoniac

Tabela 3

Medoda / Proba / %	STAS 166—59			Complexonometrică		
	1	2	3	1	2	3
SiO_2	55,51	55,78	55,38	54,86	55,12	55,36
TiO_2	0,71	0,77	0,75	0,72	0,77	0,75
Fe_2O_3	1,23	1,21	1,24	1,24	1,22	1,32
Al_2O_3	33,86	34,25	33,97	32,54	33,18	32,86
CaO	1,26	1,89	1,63	1,71	1,86	1,58
MgO	0,57	0,58	0,52	0,53	0,48	0,58

se agită soluția pînă ce precipitatul format inițial se dizolvă; în acest mod se obține un precipitat ușor filtrabil și pur. Acest precipitat se filtrează, se spală, apoi se dizolvă cu acid clorhidric 1:1 direct pe filtru, trecînd soluția obținută într-un flacon de titrare. Soluția se aduce la *p*H = 1 cu acid clorhidric sau cu amoniac, se adaugă cîteva picături de acid azotic concentrat, apoi se titrează direct fierul (III) cu o soluție de complexon III 0,02 *M*, în prezență de acid sulfosalicilic (1 ml soluție 5%), pînă la virajul culorii de la roșu-portocaliu la galben-verzui. În modul acesta se obține numai fierul. În cazul în care fierul se află în cantitate mică, titrarea se efectuează cu o microbiuretă.

La soluția în care s-a titrat fierul se adaugă un exces cunoscut de soluție de complexon III 0,02 *M*, se aduce soluția la *p*H = 4—5 cu o soluție de acetat de sodiu 3% și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de $FeCl_3$ 0,02 *M* (dizolvată în HCl 0,1 *M*), pînă la virajul net al culorii de la galben-verzui la portocaliu. În acest mod se obține suma $Al^{3+} + Ti^{4+}$, din care se scade titanul determinat colorimetric, aluminiul rezultînd prin diferență.

d) *Determinarea calciului și magneziului*

Filtratul de la separarea hidroxizilor de fier, aluminiu și titan se aduce la *p*H = 13 cu 2—5 ml soluție de NaOH 10%, apoi se titrează direct calciul cu o soluție de complexon III 0,02 *M* în prezență de murexid, pînă la virajul culorii de la roșu la violet. În acest mod se obține numai calciul.

Soluția în care s-a titrat calciul se acidulează cu 5—6 ml acid clorhidric concentrat (5 *M*), cînd murexidul este distrus în timp de 1—2 min la rece. Soluția decolorată se aduce cu 6—7 ml soluție concentrată de amoniac la *p*H = 10, apoi se titrează magneziul cu aceeași soluție de complexon III, în prezență de eriocrom negru T (0,3 g dintr-un amestec solid de indicator și KNO_3, în proporție de 1:500), pînă la virajul culorii la albastru net. Astfel se obține magneziul.

Observație. Pregătirea probei și pierderea la calcinare se fac în modul obișnuit (STAS 166—64).

În tabela 3 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unui caolin de Harghita, comparativ cu cele obținute cu ajutorul metodei indicate de STAS 166—59.

Se poate constata că metoda propusă dă rezultate corecte și comparabile; în plus, ea are avantajul de a fi o metodă rapidă de analiză, timpul necesar efectuării unei analize nedepășind 3—4 ore.

Bibliografie

1. Csajághy, G. În: Magy. Kém. Lapja, **8**, 1953, p. 354; Chem Z., 1955, p. 5 380.
2. Yoshimura, J. și Waki, H. În: Jap. Analyst, **6**, 1957, p. 362; Z. Anal. Chem., **161**, 1958, p. 393.
3. Debras Guedon, J. În: Ind. Céram., 1963, p. 345; Chem. Z., nr. 34, 1964, p. 2 081.
4. *** STAS 166—64. Argile și produse refractare silico-aluminoase, Oficiul de Stat pentru Standarde, Comisia de standardizare, București, 30 iul. 1964.
5. Milner, C. W. C. și Woodhead, J. L. În: Anal. Chim. Acta, **12**, 1955, p. 127.
6. Liteanu, C. și Bran, S. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai, Series Chemia, Cluj, 1959, fasc. 1, p. 127; Chem. Z., 1962, p. 17 890.
7. Dempir, I. În: Stavivo, **38**, 1960, p. 28; Chem. Z., 1962 p. 17 890.
8. Barone, P. și Frigione, G. În: Ind. ital. Cemento, **31**, 1961, p. 439; Chem. Z., 1963, p. 9 868.
9. Zaléssky, Z. și Voinovitch, I. A. În: Ind. Céram., 1961, p. 287; Chem. Z., 1963, p. 9 866.
10. Weibel, M. În: Z. Anal. Chem., **184**, 1961, p. 322.
11. Bărcănescu, V. și Potamian, E. În: Rev. Chim. **12**, 1961, p. 670.
12. Jurist, I. M. și Korotkova, O.N. În: Zavod. Lab., **27**, 1961, p. 274; Z. Anal. Chem., **185**, 1962, p. 313.
13. Dempir, I. În: Stavivo, **41**, 1963, p. 183; Chem. Z., 1963, p. 20 947.
14. Socevanova, M. M. În: Zavod. Lab., **29**, 1963, p. 143; Chem. Z., nr. 40, 1964, p. 1 763.
15. Körös, E. În: Magy. Kém. Folyoirat, **59**, 1953, p. 137.
16. Liteanu, C. și Crișan, I. Studia Univ. Babeș-Bolyai, series Chemia, Cluj, 1963, fasc. 2, p. 113—133; C. A., **61**, 1964, p. 11 600 *e*.
17. Liteanu, C. și Bran, S., sub tipar.

Frieda Saharovici şi Paula Pascal

COMBUSTIA ÎN BALONUL CU OXIGEN APLICATĂ LA DOZAREA CARBONULUI DIN SUBSTANŢE ORGANICE

În ultimii ani, analiza elementară organică a fost revoluţionată prin introducerea arderii substanţelor organice în balonul cu oxigen [1]. Această metodă se aplică la dozarea clorului, sulfului, arsenului şi fosforului din substanţe organice şi din produse macromoleculare. Ea a fost, de asemenea, modificată pentru a putea fi folosită la dozarea carbonului total din substanţele organice [2, 3]. Ca precizie, metoda este comparabilă cu metodele clasice de combustie, însă este mult mai rapidă, mai simplă şi nu necesită aparatură complicată şi costisitoare.

Principiul metodei

Principiul metodei constă în arderea substanţei cu ajutorul unui curent electric în atmosferă de oxigen, absorbţia bioxidului de carbon format într-o soluţie de hidroxid de sodiu liber de bioxid de carbon şi dozarea titrimetrică a carbonatului de sodiu.

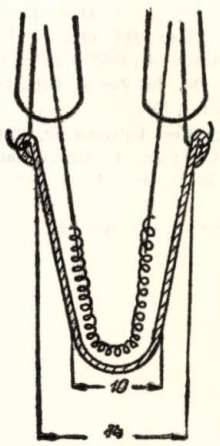


Fig. 1

Metoda de combustie în balonul cu oxigen a probei învelită în hîrtie de filtru folosită la dozarea clorului, sulfului, fosforului şi arsenului [1,5] nu a putut fi folosită la determinarea carbonului, din cauza prezenţei în balon a produselor de combustie ale hîrtiei [4].

Pentru împachetarea substanţei, în literatura de specialitate se descrie un dispozitiv de vată de sticlă de borosilicat, avînd grosimea suficientă pentru a avea aparenţă opacă la lumină, iar proba se trece pe acest suport cu ajutorul unui tub de cîntărire.

S-a modificat această metodă aplicînd cîntărirea şi arderea substanţei într-un creuzet mic de cuarţ (fig. 1) cu diametrul de 10 mm şi înălţimea 20 mm, care este susţinut pe două cîrlige de platină cu diametrul 0,7—0,8 mm şi lungimea 40 mm, sudate la capetele a două tuburi de sticlă cu diametrul 5 mm şi lungimea de 250 mm. În aceast creuzet se introduce o spirală de Ni-Cr cu diametrul de 0,4 mm şi lungimea de 12 mm, înfăşurată pe două fire de platină cu aceleaşi dimensiuni ca şi cîrligele, sudate la capetele a două fire de cupru cu diametrul de 0,1 mm, care fac legătura cu sursa de curent electric. Cele două tuburi de sticlă izolează firele de cupru.

Dispozitivul este foarte simplu şi prezintă următoarele avantaje faţă de metoda descrisă în literatură:

1) cîntărirea se face direct în creuzet, deci nu pot avea loc pierderi de substanţă;

2) fixarea probei este mult mai bună, vata de sticlă putîndu-se rupe, ceea ce ar duce la căderea substanţei în balon înainte de a arde;

3) folosind arderea în creuzet se pot doza şi substanţe vîscoase sau lichide;

4) se înlătură cîntărirea probei într-un tub de cîntărire şi recîntărirea tubului pentru a cunoaşte cantitatea de substanţă luată în lucru.

Aparatul constă dintr-un vas Erlenmayer de 500 ml cu gît larg (40 mm) (fig. 2), prevăzut cu un dop de cauciuc la care sînt fixate etanş cele două tuburi de sticlă ale dispozitivului de ardere.

Sînt suficiente cîteva spire de la capetele spiralei fixate în jurul firelor de platină conductoare, pentru a realiza contactul electric, nefiind necesară sudarea.

Reactivii

1. Soluţie de NaOH *n*/10. Se prepară proaspăt la fiecare serie de determinări. Conţinutul în carbonat al soluţiei se verifică prin titrare cu HCl *n*/10 în prezenţă de metil-oranj ca indicator. Soluţia nu trebuie să conţină carbonaţi.

2. Soluţie de HCl *n*/10.

3. Soluţie alcoolică de albastru-timol 0,1%.

4. Soluţie alcoolică de roşu-crezol 0,1%.

Partea experimentală

O cantitate de 10—20 mg substanţă se cîntăreşte la microbalanţă în creuzetul de cuarţ descris.

Prin balonul Erlenmayer în care s-au introdus 10 ml hidroxid de sodiu *n*/10 se trece un curent de oxigen timp de cîteva minute. Dopul de cauciuc împreună cu dispozitivul de ardere se introduce în balon. Creuzetul este fixat de cîrligele de platină, astfel încît spirala să atingă fundul creuzetului, adică să intre în substanţa de analizat.

Printr-un reostat se face legătura la reţeaua electrică. În general, sînt suficienţi 16 V cu care se obţine un curent de aproximativ 3 A, deşi voltajul optim necesar unei combustii bune variază după modul de ardere a substanţei. După arderea probei se întrerupe legătura de la reţeaua electrică (combustia este completă cînd nu se mai formează funingine), balonul se agită puternic 5 min sau se lasă în repaus jumătate de oră, pentru absorbţia bioxidului de carbon format, se spală bine cu apă distilată fiartă şi răcită creuzetul, tuburile, dopul şi pereţii balonului şi se efectuează titrarea soluţiei din balon cu HCl *n*/10 dintr-o microbiuretă, în prezenţa a două picături de soluţie de roşu-crezol şi trei picături soluţie de albastru-timol ca indicator, culoarea virează de la violet la galben.

Paralel, se efectuează o probă-martor cu 10 ml NaOH *n*/10, care se titrează cu HCl *n*/10 în prezenţa aceluiaşi amestec de indicatori.

Tabela 1

Nr. crt.	Substanţa	Carbon		Eroarea, %
		calculat, %	găsit, %	
1	Acid benzoic	68,84	68,5	—0,30
			68,52	—0.30
			68,84	—0
			68,88	+0,04
2	Acid succinic	40,64	40,5	—0,14
			40,7	+0,06
			40,14	—0,5
3	Acetanilidă	71,09	71,31	—0,22
			71,0	—0,09
4	Anhidridă ftalică	61,78	61,39	—0,39
			61,5	—0,28
			61,6	—0,18
5	Hexametilentetraamină	51,38	51,4	—0,02
			51,51	—0,13
			51,25	+0,13

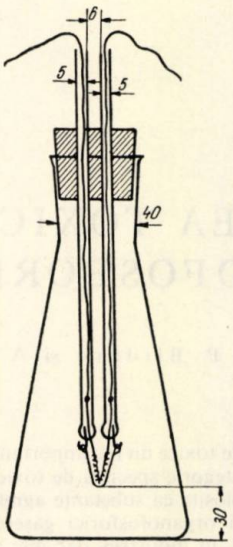


Fig. 2

Calculul

$$C,\% = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0{,}12}{g}$$

în care:

V_1 reprezintă cantitatea de acid clorhidric consumat pentru titrarea probei-martor, ml;

V_2 — cantitatea de acid clorhidric consumată pentru titrarea probei, ml;

f — factorul soluţiei de acid clorhidric;

g — cantitatea de probă luată în lucru, g.

În tabela 1 sînt indicate rezultatele obţinute pe diverse substanţe organice.

Rezultă că metoda dă rezultate reproductibile şi precise, eroarea relativă fiind sub $\pm$ 0,3%.

Concluzii

S-a elaborat o metodă simplă şi precisă de dozare a carbonului din substanţe organice, care se poate compara cu metoda clasică de combustie şi nu necesită aparatură complicată şi costisitoare. S-a realizat un dispozitiv simplu pentru combustia substanţei, care poate fi întrebuinţat atît la arderea substanţelor solide cît şi a celor lichide.

Metoda este adecvată şi pentru dozarea carbonului din substanţe care conţin în moleculă azot.

Bibliografie

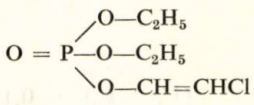
1. Schöniger, W. În: Microchim. Acta, 1955, p. 123; 1956, p. 869.
2. Cheng, W. şi Smullin, C. F. În: Microchem. J., 4, 1960, p. 213.
3. Juvet, R. S. şi Chiu Jen. În: Anal. Chem., 1, 1960, p. 130.
4. Götte, H., Kretz, R. şi Baddenhausen, H. În: Angew. Chem., 69, 1957, p. 561.
5. Pascal, P. şi Saharovici. F. În: Comunicările ICECHIM, I, 1957, p. 396—406.

ACȚIUNEA TOXICĂ A INSECTICIDELOR DE NATURĂ ORGANOFOSFORICĂ ȘI ATITUDINEA TERAPEUTICĂ

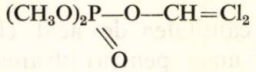
Vl. Lambrino, P. Blidaru și A. Tomov

Printre substanțele toxice un loc important îl ocupă compușii organofosforici, o categorie specială de toxice, preparate inițial cu intenția de a fi folosite ca substanțe agresive. În ultimii ani, însă, acești compuși organofosforici găsesc o tot mai largă utilizare în medicină, în industrie, dar mai ales în agricultură, ca insecticide. Astfel se citează în literatură folosirea pe scară largă ca insecticide a substanțelor:

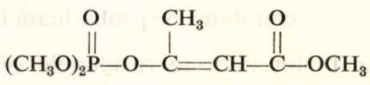
— dietilclorvinilfosfatul (un lichid incolor, cu $DL_{50} = 7{,}4$ mg/kg corp pentru șobolan) *:



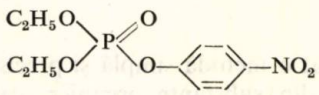
— dimetil-2,2-diclorvinilfosfatul (un lichid incolor, cu miros slab, care are $DL_{50} = 70$ mg/kg corp pentru cobai):



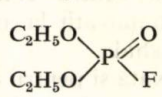
— fosfatul mixt de dimetil și de carbometoximetilvinil (substanță numită și fosdrin sau Compound 2 046, un lichid gălbui, foarte volatil, cu $DL_{50} = 6$ mg/kg corp pentru cobai):



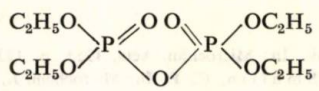
— dietil-*p*-nitrofenilfosfatul (numit și paraoxon sau mintacol, un lichid uleios de culoare galbenă, cu miros slab, cu $DL_{50} = 0{,}6 - 0{,}8$ mg/kg corp la șoarece, blochează colinesteraza chiar în concentrații de 10^{-9}):



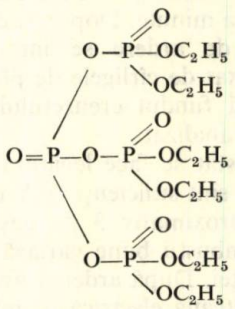
— esterul dietilic al acidului fluorofosforic (un lichid incolor, uleios, cu miros caracteristic aromatic, care are $DL_{50} = 3{,}5$ mg/kg corp la șoarece):



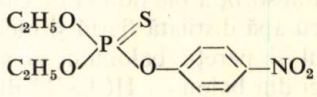
— tetraetilpirofosfatul (T.E.P.P., un lichid cu miros plăcut, cu $DL_{50} = 1$ mg/kg corp pentru șoarece):



— hexaetilentetrafosfatul (H.E.T.P., un lichid brun-gălbui, vîscos, cu $DL_{50} = 2-3$ mg/kg corp pentru șoarece):

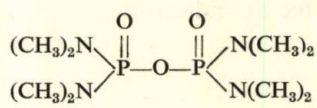


— dimetil-*p*-nitrofeniltiofosfatul (paration, ecatox sau tiofos, un lichid de culoare verzuie, cu $DL_{50} = 18$ mg/kg corp la șoarece):



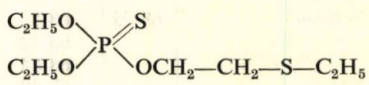
Parationul sau ecatoxul, denumit incorect uneori verde de Paris [1], este cel mai des folosit la noi în țară ca insecticid; de aceea dă și intoxicațiile cele mai frecvente [7, 8];

— octometilpirofosforamida (OMPA), numit și Schradan (un lichid incolor, vîscos, în stare pură fără miros, instabil; se dizolvă în apă și diferiți dizolvanți organici, în special cloroform, $DL_{50} = 10$ mg/kg corp la șobolan):



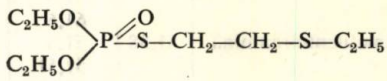
— mercaptofosul (Demeton sau Sistox) este format din doi compuși izomeri, *a* și *b*:

a) dietil 0,2-etilmercaptoetiltiofosfatul (I), forma tionică, un lichid cu miros neplăcut, solubil în dizolvanți organici cu DL_{50}, după unii autori, 16,5 mg/kg (la șobolan), iar după alții 30 mg/kg:



I. Forma tionică

b) dietil S—2, etilmercaptoetiltiofosfatul (II), forma tiolică (lichid cu miros neplăcut, DL_{50}, după unii autori, 1,5 mg/kg, iar după alții 2,3—3 mg/kg la șobolan):

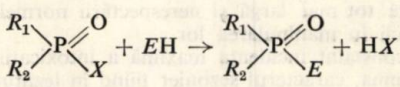


II. Forma tiolică

* DL_{50} = doză semiletală, adică doza la care moare jumătate din numărul animalelor tratate cu substanța respectivă.

În amestec de 60% (I) şi 40% (II), după Bergman, la şoarece DL_{50} = 11,25 mg/kg, iar la şobolan DL_{50} = 14,35 mg/kg.

Toate aceste substanţe organofosforice enumerate, la care se mai adaugă şi alţi compuşi aminaţi sau cu sulf, cu acţiune foarte toxică, au proprietatea comună de a inhiba acţiunea colinesterazelor («in vivo»), iar unele şi «in vitro». La om, acţiunea principală este inhibiţia competitivă şi ireversibilă a enzimei acetilolinesteraza, conform reacţiei schematice:



În acest caz, colinesteraza nu îşi mai poate exercita rolul său de a descompune la nivelul terminaţiilor nervoase acetilcolina în acid acetic şi colină, conform reacţiei normale, fiziologice:

$$(CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2O—COCH_3 \xrightarrow{ChE}$$
$$\rightarrow (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2OH + CH_3COOH$$

Se va produce deci o acumulare de acetilcolină.

Cunoscînd rolul acetilcolinei ca mediator chimic al sistemului nervos, se explică de ce acumularea ei va produce efecte de excitare intensă a nervilor parasimpatici, somatici motori şi chiar a sistemului nervos central. Blocarea colinesterazei fiind ireversibilă, revenirea la normal se va face încet, printr-o nouă sinteză, timpul de regenerare fiind apreciat la 50 de zile în creier, 100 de zile în hematii şi 30—40 de zile în plasmă.

Simptomele caracteristice ale intoxicaţiei apar abia cînd colinesteraza din sînge scade sub 30% din normal. Se disting trei categorii de manifestări toxice [10]:

I. Efecte de tip muscarinic — prin stimularea nervilor colinergici postganglionari, producînd greţuri, anorexie, crampe gastrointestinale cu vomismente, transpiraţii, sialoree, bronhoree şi bromhospasm, dispnee, miozis, scăderea acuităţii vizuale, cianoză, bradicardie intensă.

II. Efecte de tip nicotinic — prin stimularea urmată de paralizie a ganglionilor şi a nervilor paraganglionari, a nervilor somatici motori, ceea ce se traduce prin fibrilaţii la muşchii oculari, pleoape, limbă, apoi contracţii ale tuturor muşchilor scheletici. Urmează perioada depresivă cu flasciditatea muşchilor şi paralizie.

III. Efecte asupra sistemului nervos central — care se manifestă prin hiperexcitabilitate, anxietate, ataxie, apoi convulsii, pierderea reflexelor şi comă.

La om, DL_{50} este aproximativ 10 mg/kg corp, cu variaţii în funcţie de substanţă, cele mai toxice fiind paraoxonul, paration, TEPP, HETP etc.

În căutarea de substanţe antidot, s-a plecat de la mecanismul fiziopatologic de producere a intoxicaţiilor, care constă, după cum s-a arătat, în inhibarea acetilcolinesterazei şi deci acumularea în exces a acetilcolinei.

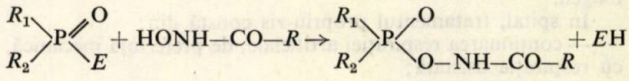
Tratamentul clasic, preconizat în Franţa de J. Celice şi J. Fournel, se bazează pe utilizarea sulfatului de atropină [4].

Atropina nu este un antidot specific, pentru că nu se adresează direct toxicului, ci previne şi combate efectele lui, adică tocmai efectele acumulării acetilcolinei la diferite niveluri de organism, în special la nivelul terminaţiilor nervoase parasimpatice. De aceea, eficacitatea ei este limitată numai la formele uşoare, unde predomină efectele de tip muscarinic. S-a demonstrat experimental că atropina nu influenţează de loc efectele de tip nicotinic, adică nu are nici un efect asupra blocului neuromuscular provocat de acumularea acetilcolinei la nivelul plăcii motorii.

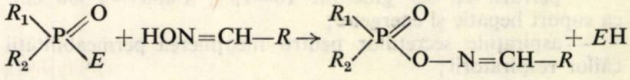
De aceea, pe lîngă folosirea atropinei cu rol anticolinergic, s-a studiat posibilitatea folosirii ca antidoţi şi a altor substanţe, care să se adreseze direct tulburărilor din intoxicaţie, deci şi efectelor de tip nicotinic.

Aşa a apărut o clasă nouă de compuşi, care au capacitatea de a debloca enzima, numiţi reactivatori ai colinesterazei, substanţă care, asociată atropinei, asigură un succes mai mare, unanim recunoscut, în intoxicaţiile cu compuşi organofosforici.

Reactivatorii de colinesterază fac parte din clasa acizilor hidroxamici — gruparea activă în procesul reactivării fiind gruparea hidroxamică:



sau din calsa oximelor, a căror grupare activă este gruparea oximică, conform reacţiei schematice:



Trebuie subliniat faptul că, deşi este unanim recunoscută eficacitatea acestor substanţe ca antidoţi, mecanismul lor de acţiune nu este încă perfect elucidat, întrucît există multe observaţii care pun la îndoială exclusivitatea fenomenului de reactivare în mecanismul antidotic.

După unele cercetări recente se confirmă părerea că, pe lîngă acţiunea de reactivare a colinesterazei, în mecanismul antidotic al unora dintre aceste substanţe intervine şi antagonizarea acetilcolinei la nivelul sinapselor *N* şi mai ales *M* colinoreactive [10, 11].

În literatură se citează posibilitatea folosirii ca antidoţi în intoxicaţiile cu compuşi organofosforici a următoarelor substanţe:

— iodometilatul de 1 α-piridilaldoximă, folosit de Wilson în 1955 (P.A.M.) [3];

— sulfometilatul de 1 α-piridilaldoximă, produs de Celice şi Fournel în 1956 (P_2S sau 7676 RP) [3];

— dibrompropan-piridin-2-aldoxima;

— diacetilmonooxima (DAM);

— clorura de fenacil-piridiniu (CFP) [11];

— clorura de fenacil-oximpiridiniu (GFOP);

— clorura de fenacil-oxim-α-picoliniu (CFOA);

— clorura de fenacil-oxim-γ-picoliniu (CFOG);

— clorura de fenacil-oxim-3-carboxamid-piridiniu (CF_3 CP).

Recent, Engelhard şi Erdmann au descoperit un nou reactivator, numit Lü H_6, care a dat rezultate foarte bune în cazurile grave de intoxicaţie [5]. În ţara noastră, în urma unor studii experimentale de laborator [13], s-a propus folosirea unui nou antidot «Zeletin» — o mixtură care s-a dovedit a fi eficace.

Trebuie menţionat, de asemenea, ca antidot paradoxal, dar eficace în intoxicaţiile cu compuşi organofosforici, fizostigmina sau ezerina, care are rolul de a inhiba reversibil colinesteraza, deci protejează colinesteraza împotriva acţiunii toxicului. Desigur, este importantă mai ales ca administrare preventivă, dar s-a observat că are efect chiar dacă se administrează la scurt timp după intoxicaţie, explicaţia fiind aceea că reacţiile dintre ezerină şi colinesterază decurg mai repede decît reacţiile dintre enzimă şi toxic. Totuşi, ezerina se administrează mai rar ca antidot şi cu mare prudenţă.

Intoxicaţiile cu compuşi organofosforici se observă la cei care manipulează profesional aceste produse, în timpul stropirii plantelor, cînd nu se iau măsurile de protecţie necesare, ca şi în situaţii mai deosebite, datorită condiţiilor atmosferice nefavorabile, cum s-a întîmplat în iunie 1964, în comuna Giurgeni, Vadul Oii — cînd, înainte de începutul unei furtuni, vîntul a adus substanţele organofosforice pulverizate în apropiere, ceea ce a determinat intoxicaţia a şase persoane aflate pe cîmp în zona respectivă.

În intoxicaţiile cu compuşi organofosforici, datorită gravităţii tulburărilor metabolice, o atitudine terapeutică promptă şi adecvată este indispensabilă pentru salvarea victimei.

De o deosebită importanţă sînt măsurile de prim-ajutor.

La locul accidentului încă trebuie să se facă îndepărtarea substanţelor toxice de pe tegumente şi haine, prin prelucrarea sanitară parţială; pentru protecţia ochilor se vor spăla ochii cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 0,3%. De asemenea se va administra apomorfină sau alte substanţe vomitive şi se vor face spălături gastrice cu suspensie apoasă de cărbune animal, care poate să fixeze cantităţi mari de toxic [1].

Este însă cu desăvîrşire interzisă administrarea de lapte sau alte substanţe grase, administrarea de morfină, coramină, teofilin, aminofilin, lobelină [14].

Dacă victima se află în stare de colaps, i se va face respiraţie artificială, după metodele cunoscute: Silvester, Schäffer, Kalistov.

Un mare rol în salvarea victimei îl are administrarea atropinei în primele 3 min de la accident. Statistica a confirmat că aceşti pacienţi nu prezintă ulterior decît uşoare efecte de tip

muscarinic, pentru scurt timp. În orice caz este necesară spitalizarea de urgenţă a celor intoxicaţi.

În timpul transportului se recomandă administrarea de oxigen.

În spital, tratamentul propriu-zis constă din:

— continuarea respiraţiei artificiale, de preferinţă mecanică, cu respiraţia asistată;

— oxigenoterapia 10—12 l pe sondă endonazală;

— traheostomie la nevoie;

— perfuzii cu ser glucozat 10—15% 1 000 — 1 500 cm^3 ca suport hepatic şi energetic;

— aspiraţiile secreţiilor pentru menţinerea permeabilităţii căilor respiratorii;

— antibiotice pentru profilaxia bolilor bromhopulmonare (penicilină în doze mari, 2—3 mil. unităţi în 24 de ore şi streptomicină 1 g la 24 ore);

— vitamine (complex B şi C);

— ganglioplegice (parsidol, diparcol);

— anticonvulsivante (*p*-aldehidă 0,5—1 cm^3 i.v. pînă la 8 cm^3, tiopentan de sodiu 0,5 i.v. pînă la 8 cm^3, luminal 0,20—0,60, baitinal 100—200 mg);

— antidoţi specifici (se pot folosi toate substanţele citate anterior, dar la noi în ţară se întrebuinţează mai frecvent PAM 200—300 mg/24 ore);

— atropină (se administrează intramuscular, i.v., subcutanat sau prin picături în sacul conjunctival în cantităţi variate, în funcţie de gradul intoxicaţiei, de manifestările clinice, uneori putînd depăşi chiar cifra de 60 mg în 24 ore, fără pericolul intoxicaţiei cu atropină).

Este însă foarte important [1], după cum au confirmat de altfel şi observaţiile noastre, să nu se întrerupă tratamentul prematur, pentru că atunci manifestările clinice revin.

Urmărind cazurile internate la spitalul clinic de urgenţă I.C. Frimu între 1. I. 1964 şi 1. I. 1965, s-a constatat că din 3 900 de internaţi, 685 au fost intoxicaţi, dintre care 53 cu compuşi organofosforici. Dintre aceştia, 7, adică aproximativ 14%, au decedat (nu s-a precizat decît în unele cazuri care dintre substanţele organofosforice a determinat intoxicaţia).

Studiind foile de observaţie ale acestor bolnavi şi examinînd pe unii dintre cei intoxicaţi, s-a observat că, din punctul de vedere al manifestărilor clinice, predomină efectele de tip muscarinic: greţuri, vărsături, crampe gastrointestinale cu vomismente, transpiraţii, sialoree, bronhoree cu bronhospasme, mioză cu pupile fixe areactive, toate aceste manifestări apărînd în general la interval de 10 — 30 min după accident, în funcţie de cantitatea de substanţă ingerată sau inhalată.

La 2—6 ore după accident, la şase dintre bolnavi au apărut convulsii generalizate tonicoclonice, deci efecte de tip nicotinic. La 24 dintre bolnavi s-a instalat o bradicardie intensă: 40—50 pulsaţii pe minut.

La probele de laborator, la 24 dintre bolnavi s-a constatat mărirea VSH-ului, fără să putem justifica aceasta prin afecţiuni preexistente. Doi dintre bolnavi au prezentat eozinofilie şi rezervă alcalină mărită, iar la patru dintre bolnavi s-a observat leucocitoză, moderată limfopenie.

Dintre cazurile studiate, 42 prezentau un sindrom febril, iar la trei dintre ei s-a constatat hematurie şi albuminurie.

Complicaţia cea mai frecventă, în proporţie de 40%, s-a dovedit a fi edemul pulmonar acut toxic, care a survenit în primele 15 min după accident.

Dintre intoxicaţi, 19 au fost aduşi în stare de comă, iar dintre aceştia 12 au fost salvaţi.

În celelalte 7 cazuri decesul a survenit între 4 ore şi 13 zile de la data accidentului, la pacienţii în vîrstă de 52—70 de ani.

Analiza acestor cazuri a arătat că toţi bolnavii prezentau edem pulmonar acut toxic, apărut în primele 15 min de la accident, bradicardie 40/min, TA 8—10 (maxima), de asemenea, la bolnavii SA, MD, IG, s-au observat convulsii tonicoclonice generalizate, care nu au cedat la anticonvulsivante.

Tratamentul aplicat în spital, deşi competent, nu a reuşit să amelioreze starea generală a acestor bolnavi. De exemplu, bolnavul MD de 53 ani s-a internat în stare de comă cu edem pulmonar acut toxic. După ingerare accidentală de compuşi organofosforici, bolnavul prezenta: bradicardie 40 pulsaţii/min, tensiune arterială 10/5, pupile miotice, punctiforme, areactive, cianoză, reflexe osteotendinoase abolite, din narine şi gură se scurgea o serozitate aerată gălbuie. Apoi, la 4 ore de la internare au apărut convulsii generalizate, tonicoclonice. În spital s-a efectuat respiraţie artificială cu balon Ruben, sîngerare, masaj cardiac extern şi intern şi de asemenea tratament medicamentos cu atropină 40 mg/24 ore, PAM 0,5 şi respectiv PAM 0,250 i.v., flaxedil, complex vitaminic B şi C, penicilină, streptomicină. Totuşi, bolnavul a decedat după 26 ore prin stop cardiac.

Concluzii

Din analiza cazurilor internate în spitalul I.C. Frimu — clinica medicală — între 1. I. 1964 şi 1. I. 1965 se pot trage următoarele concluzii:

1. Frecvenţa intoxicaţiilor cu substanţe organofosforice este în continuă creştere în perioada actuală datorită utilizării lor pe scară tot mai largă şi nerespectării normelor de protecţia muncii în manipularea lor.

2. S-a constatat incidenţa maximă a intoxicaţiilor primăvara şi toamna, caracterul sezonier fiiind în legătură cu folosirea lor ca insecticide — antidăunători, în această perioadă.

3. S-a constatat că parationul este uneori denumit şi considerat greşit verde de Paris, ceea ce duce la confuzii şi aplicarea unui tratament exclusiv simptomatic împotriva adevăratului verde de Paris (acetoarseniat de cupru) fără a se administra pacienţilor antidoţii specifici, contra compusului organofosforic paration.

Denumirea variată a unuia şi aceluiaşi produs — denumiri comerciale — cum ar fi, de exemplu, în cazul parationului (dietil-*p*-nitrofeniltiofosfatul), care din punct de vedere comercial se găseşte sub denumirile de ecatox, tiofos, afanil, foskil, plantion, penfos, genitox, macotion, E-605, alkron, A.A.T., DNPT, DPP, compus 3422 şi corotion, necesită cunoaşterea tuturor acestor sinonime de către medici, pentru a putea aplica tratamentul adecvat, evitîndu-se astfel confuziile şi accidente regretabile, dar ireparabile.

4. În intoxicaţiile cu compuşi organofosforici sînt contraindicate: laptele şi substanţele grase în general, deoarece ele uşurează absorbţia prin solubilizarea organofosforicelor. De asemenea, sînt contraindicate morfina, coramina, aminofilin, teofilin, lobelina [4].

5. Urmărind evoluţia celor 53 de cazuri internate în spitalul I.C. Frimu în anul 1964, s-a constatat că 46 s-au vindecat părăsind spitalul în 3—7 zile cu o stare generală bună, ceea ce permite un prognostic bun.

6. Considerăm că este necesar să se facă în viitor dispensarizarea tuturor acestor pacienţi în vederea unui control periodic, pentru a putea fi decelate eventuale sechele îndepărtate: renale, hepatice, cardiovasculare, neuropsihice.

7. Pentru evitarea accidentelor, se impun de urgenţă următoarele măsuri:

— substanţele organofosforice folosite ca insecticide-antidăunători să poarte obligatoriu inscripţia *otravă;*

— toţi cei care manipulează profesional aceste produse să folosească obligatoriu mijloace de protecţie individuală speciale sau improvizate.

8. S-a constatat că primul ajutor acordat victimelor la locul accidentului nu este întotdeauna cel adecvat. De aceea considerăm că se impune instruirea specială a tuturor celor care manipulează substanţele organofosforice, ca şi a cadrelor sanitare din sectoarele de activitate respectivă, pentru asigurarea eficacităţii primului ajutor, de care depinde în primul rînd salvarea victimelor.

Bibliografie

1. Banciu, O. şi Oarda, M. Intoxicaţii acute, Bucureşti, Editura medicală, 1964 p. 246—249 şi 361—368.
2. Buron, H. În: Phytoma, **14**, nr. 143, dec. 1962, p. 21—26.
3. Cambier, J. În: Presse médicale, nr. 49, 1961, p. 2 213.
4. Celice, J., Fournel, J. ş.a. În: Arhives des maladies professionnelles de médicine du travail et de securité sociale, nr. 3, mart. 1961, p. 108—119.
5. Engelhard, H., Erdmann, D.W. În: Klinische Wochenschrift, **11**, 1963, p. 525—597.
6. Halbuber-Kirhmair. Notfällen in der inneren Medizin, Ed. 5, Editura Urban şi Schwarzenberg, München — Berlin, 1962.
7. Ioanid, N., Borş, Gh. şi colab. În: Farmacia, nr. 5, sept.-oct. 1959, p. 433—440.
8. Ioanid, N., Borş, Gh. şi colab. În: Farmacia nr. 3, 1960, (nota II), p. 235—247.
9. Ioanid, N. şi Borş, Gh. A doua sesiune ştiinţifică a I. M. F., Bucureşti, 13—15 aprilie 1956, p. 561.
10. Lambrino, Vl., Ţugui, I. şi Cristea, M. Inhibitori ireversibili ai colinesterazei, Ed. I.M.F., Bucureşti, 1965.
11. Manolescu, E., Popa, Cristea, E. şi Murgu, L. În: Farmacia nr. 11, 1964, p. 661—667.
12. Melnikov, N. N. În: Rev. Societ. unionale de chimie Mendeleev, V, nr. 3, 1960, p. 275—285.
13. Popa, I. Contribuţii la studiul experimental şi terapia intoxicaţiilor cu compuşi organofosforici. Disertaţie 1963, I.M.F., Bucureşti.
14. *** Presse médicale, nr. 47, noiembr. 1963, p. 2 264.

SCURTE COMUNICARI

G. Balica şi M. Savu: **Contribuţii noi la dozarea CO_2 din soluţiile de MEA (metoda complexonometrică)**

Gazele provenite de la conversia metanului cu vapori de apă conţin CO_2. Alături de CO şi H_2 în multe instalaţii industriale purificarea acestor gaze de conversie se face cu soluţii de MEA tehnică 15—20%, cînd rezultă carbonat de MEA, DEA şi TEA conform reacţiilor:

$$CO_2 + H_2O + 2\,H_2N-CH_2-CH_2OH = = CO_3^{2-}\,(\overset{\oplus}{H_2N}(\overset{|}{H})-CH_2-CH_2OH)_2$$

Pentru controlul interfazic, la instalaţia de regenerare a soluţiei de MEA carbonatată este necesară o dozare rapidă şi precisă a bioxidului de carbon din soluţiile de MEA.

Literatura de specialitate menţionează ca metodă de dozare a carbonaţilor: metode volumetrice [1], gravimetrice [2,3], fizice şi fizico-chimice [3].

Pentru dozarea rapidă a bioxidului de carbon din soluţiile de MEA s-a instituit o metodă complexonometrică, care este cunoscută în literatura de specialitate pentru dozarea sulfaţilor din ape etc. [5]

Principiul acestei metode complexonometrice se bazează pe reacţiile:

$$Ba^{2} + CO_3^{2-} = BaCO_3$$

$$Ba^{2+} + YH_2Mg = YH_2Ba + Mg^{2+}.$$

Pentru aceasta se precipită anionul CO_3^{2-} cu un exces de $BaCl_2$ 0,1 *n* sub formă de carbonat de bariu, greu solubil (produsul de solubilitate este de $4{,}9 \cdot 10^{-9}$). Excesul de bariu se titrează cu o soluţie de complexon III 0,01 *M* sau 0,05 *M*, în mod indirect. După adăugare de soluţie de complexonat de magneziu Mg^{2+} pus în libertate în urma reacţiei de schimb menţionat se titrează în prezenţă de eriocrom negru T drept indicator, la *p*H = 9—10 de la roşu-violaceu la albastru-net.

Reactivii necesari

1. Clorură de bariu-soluţie 0,1 *n* (cu factor stabilit în Ba^{2+} în mod gravimetric).
2. Soluţie de complexonat de magneziu (preparat după indicaţii din literatura de specialitate).
3. Soluţie-tampon NH_4Cl-NH_4OH (soluţie-tampon la *p*H = 9—10) (preparată după indicaţiile din literatură).
4. Complexon III, soluţie 0,01 *M*, sau 0,05 *M* (cu factor stabilit în prezenţă de eriocrom negru T la *p*H = 9—10, cu ajutorul unei soluţii-etalon de $MgSO_4$ 0,01 *M* sau 0,05 *M*).
5. Indicator eriocrom negru T (preparat cu NaCl sau cu $NaNO_3$, KNO_3 sau KCl 1:100).

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanţa analitică, într-o fiolă cu capac, cu o eroare de ± 0,2 mg, circa 10 g soluţie MEA, care conţine CO_2. Se aduce conţinutul fiolei, cu apă distilată, în mod cantitativ într-un balon cotat cu 500 ml. Se pipetează 25 ml din conţinutul balonului într-un vas conic, se adaugă 15 ml $BaCl_2$ 0,1 *n* (măsuraţi cu biureta). Vasul acoperit se lasă pe baia de apă timp de 5 min, pentru accelerarea formării precipitatului de $BaCO_3$.

După aceea se adaugă 5 ml soluţie de complexonat de magneziu, 5 ml soluţie-tampon (de *p*H = 9—10), 0,1 g eriocrom negru T. Se titrează Mg^{2+} pus în libertate în urma reacţiei de schimb cu soluţie de complexon III 0,01 *M* sau 0,05 *M*, pînă la virarea culorii de la roşu-violaceu la albastru-net.

1 ml complexon III 0,01 *M* corespunde la 0,0022 g CO_2. Conţinutul de CO_2 se calculează după relaţia:

$$\%\ CO_2 = = \frac{(N \cdot f_1 - n \cdot f_2 \cdot 0.2)\ 0{,}0022.500 \cdot 100}{v \cdot g} = = \frac{(N \cdot f_1 - n \cdot f_2)\ 4{,}4}{g}$$

unde:

N este numărul de ml de $BaCl_2$ 0,1 *n* luat în exces;

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea MEA, g	Soluţie MEA, ml	Solutie $BaCl_2$ (f = 1,0483), ml	Soluţie Na_2H_2Y (f = 0,9756), ml	CO_2 determinat		S
					complexonometric, %	gravimetric, %	
1	10,1008	10	6	16,85	3,26	3,39	0,13
2	9,8271	10	6	18,3	2,31	2,31	0,00
3	9,9273	25	15	24,8	4,87	4,89	0,02
4	9,8672	10	6	11,2	4,61	4,70	0,09
5	10,0961	10	6	17,70	3,07	3,05	0,02
6	9,7761	10	6	12	2,91	2,95	0,04
7	9,9854	10	6	11,71	4,38	4,39	0,01
8	9,6497	10	6	23,71	1,71	1,74	0,03
9	9,4588	10	6	20,52	2,54	2,47	0,07
10	9,9257	10	6	10,41	4,66	4,71	0,05
11	9,7063	10	6	22,2	2,09	2,15	0,06
12	10,5041	10	6	9,3	4,63	4,95	0,32
13	10,1261	10	6	21,9	2,01	2,16	0,09
14	9,8403	25	15	22	4,80	5,10	0,30
15	9,896	25	15	25,9	4,32	4,60	0,28

Tabela 2

Nr. crt.	Na_2CO_3 luată în lucru, ml	Soluţie BaCl (f = 1,000), ml	Soluţie, Na_2H_2Y (f = 0,9901) ml	CO_2 calculat, g/ml	CO_2 găsit, g/ml	S
1	2	10	3,9	0,01629	0,01626	0,003
2	5	20	4,8	0,01629	0,01616	0,013
3	7	22	1,3	0,01629	0,01575	0,054
4	8	25	1,2	0,01629	0,01576	0,053
5	10	30	0,45	0,01629	0,01574	0,055
6	12	35	5,3	0,01629	0,01534	0,095
7	15	50	5,3	0,01629	0,01581	0,048
8	20	70	9,4	0,01629	0,01616	0,021

Notă. Eroarea relativă procentuală este de ± 0,68%.

f_1 — factorul soluției de $BaCl_2$ 0,1 n;
n — numărul de ml de complexon III 0,01 M utilizați la retitrarea excesului de $BaCl_2$ 0,1 n.
f_2 — factorul soluției de complexon III 0,01 M;
0,2 — coeficientul de transformare a soluției de complexon III 0,01 M în 0,05 M;
0,0022 — g de CO_2 care corespund la 1 ml complexon III 0,01 M;
500 — volumul balonului cotat, ml;
g — cantitatea de soluție de MEA luată în lucru, g;
v — volumul pipetat de soluția de MEA din balonul cotat (25 ml).

În tabela 1 sînt date rezultatele obținute la 15 determinari efectuate atît după metoda complexonometrică cît și după metoda gravimetrică.

Concluzii

Pentru verificarea metodei complexonometrice de dozare a CO_2 s-au efectuat dozări pe o soluție de carbonat de sodiu, a cărei concentrație s-a stabilit în mod gravimetric. Rezultatele obținute sînt ilustrate în tabela 2.
Eroarea relativă procentuală este de $\pm$ 0,68%.
Metoda elaborată de dozare a CO_2 în soluții de MEA este o metodă nouă, rapidă si comodă. Timpul necesar pentru o dozare este de numai 25 min.

1. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă — volumetrică, Editura didactică și pedagogică, București, 1961.
2. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din limba cehă), Editura tehnică, București, 1961.
3. Charlot, G. Les methodes de la Chimie Analytique, Analyse quantitative minerale, Masson et C-ie Editura—Paris, 1961.

Laboratorul de cercetări anorganice. Combinatul chimic — Craiova

D. Berșadschi și V. Ștefan:

Analiza prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a unor amestecuri de dizolvanți utilizate la fabricarea carbonaților poliesterici

Amestecurile de dizolvanți: dicloretan — heptan și dicloretan — benzen — eter izopropilic sînt utilizate la fabricarea carbonaților poliesterici.
În literatura de specialitate se găsesc indicații privind analiza cromatografică gaz-lichid a fiecărei componente în parte, în general alături de compuși asemănători. Astfel, pentru dicloretan există descrisă separarea, alături de alți derivați halogenați [2], pe diferite coloane, ca apiezon, carbowax, parafină, pentru heptan, alături de omologi, produse de izomerizare [3] etc. Nu s-au găsit însă indicații privind separarea amestecurilor a căror cromatografie face obiectul lucrării de față.
Cromatografierea a fost efectuată pe o coloană cu următoarele caracteristici: Tub de aluminiu: lungime 1,8 m, diametrul interior 0,35 cm.
Suport celit-545, cu granulație 71—200 μ, activată trei ore la 300°C în cuptor.

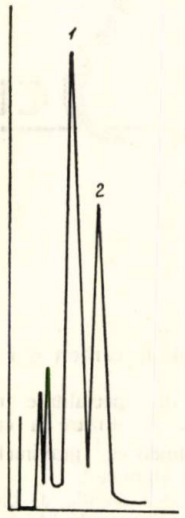


Fig. 1:

1—1,2-dicloretan, $N = 152$; *2* — heptan, $N = 332$.

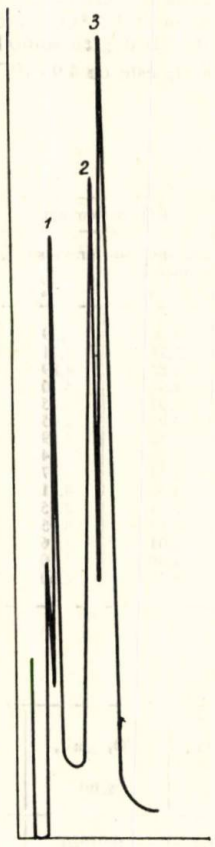


Fig. 2:

1 — eter izopropilic, $N = 310$; *2* — 1,2-dicloretan, $N = 295$; *3* — benzen, $N = 300$.

Faza staționară: 25% ulei de transformator și 0,5% glicerină față de greutatea suportului, depusă pe acesta după dizolvare în eter (o parte la 90 părți eter).
Faza mobilă utilizată: hidrogen cu presiunea la intrare 0,6 kg/cm².
Detecția: celulă de conductibilitate termică, curent de punte 160 mA, rezistența 460.
Înregistrarea: la un milivoltmetru înregistrator cu viteza de 200 mm/h.
Cromatogramele obținute sînt reprezentate în figurile 1 și 2. Se observă că forma vîrfurilor de eluție este asimetrică cu front drept, ceea ce indică neliniaritatea izotermei de distribuție.
Există o variație a coeficientului de repartiție între cele două gaze, în sensul unei creșteri mai rapide în prima perioadă a concentrației în faza staționară, concretizată printr-o eluție întîrziată. Această simetrie nu influențează sensibil rezultatul analizei întrucît calculul se face prin metoda normării interne, prin deplasarea bazei de referință, pînă la un nivel acceptabil, sau prin prelungirea dreptei de eluție.
Numărul de talere teoretice a fost calculat pentru fiecare componentă cu relația:

$$N = 8\ln 2 \frac{t_r^2}{b_{1/2}^2}$$

în care:

t_r este timpul de reținere a componentei respective;
$b_{1/2}$ — lățimea bazei la 1/2 din înălțimea vîrfului.

Această relație a fost dedusă teoretic din studiul repartiției probabilistice a moleculelor de-a lungul coloanei [4].

1. *** Allied Chemical Corp. Brit. 937891, 25 sept. 1963. În: C.A. **60**, 1964, 736 g, h.
2. Urone, P., Smith, J. E. și Katnik, R. J. În: Anal. Chem. **34**, 1962, p. 476.
3. Halasz, J. și Horwath, C. În: Nature **197**, 1963, p. 71; Kondratiev, D. A., Markov, M. A. și Minacev, H. M. În: Zavodsk. Labor., nr. 11, 1959, p. 1 301; Viaghirev, D. A. și Ostashova, M. I. În: Trudî Him. i Him. Tehnol., nr. 1, 1958, p. 334; C.A., **54**, 1960, p. 6 409 *p*.
4. Kaiser, R. Gas-Chromatographie, 2. Auflage, Leipzig, 1962, Akad. Verlag, p. 21—22.

V. Ștefan și D. Berșadschi:

Urmărirea prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a obținerii clorurii de izoamil primare

Lucrarea de față a avut drept scop stabilirea parametrilor optimi de analiză prin cromatografia de gaze a izopentanului și produselor lui de clorurare, în cazul în care se urmărește obținerea clorurii de izoamil primare.
S-a lucrat cu o coloană de 2 m lungime cu fază staționară mixtă: dioctilftalat-acid fosforic 4:1, în proporție de 25% față de suport — celit-545 cu granulație 71—400 μ.
Faza mobilă — hidrogen, cu viteza de 0,16 ml/s ($p = 0,4$ kg/cm²).
Aparatura utilizată a fost de tip Willy Giede adaptată pentru lucru la tempera-

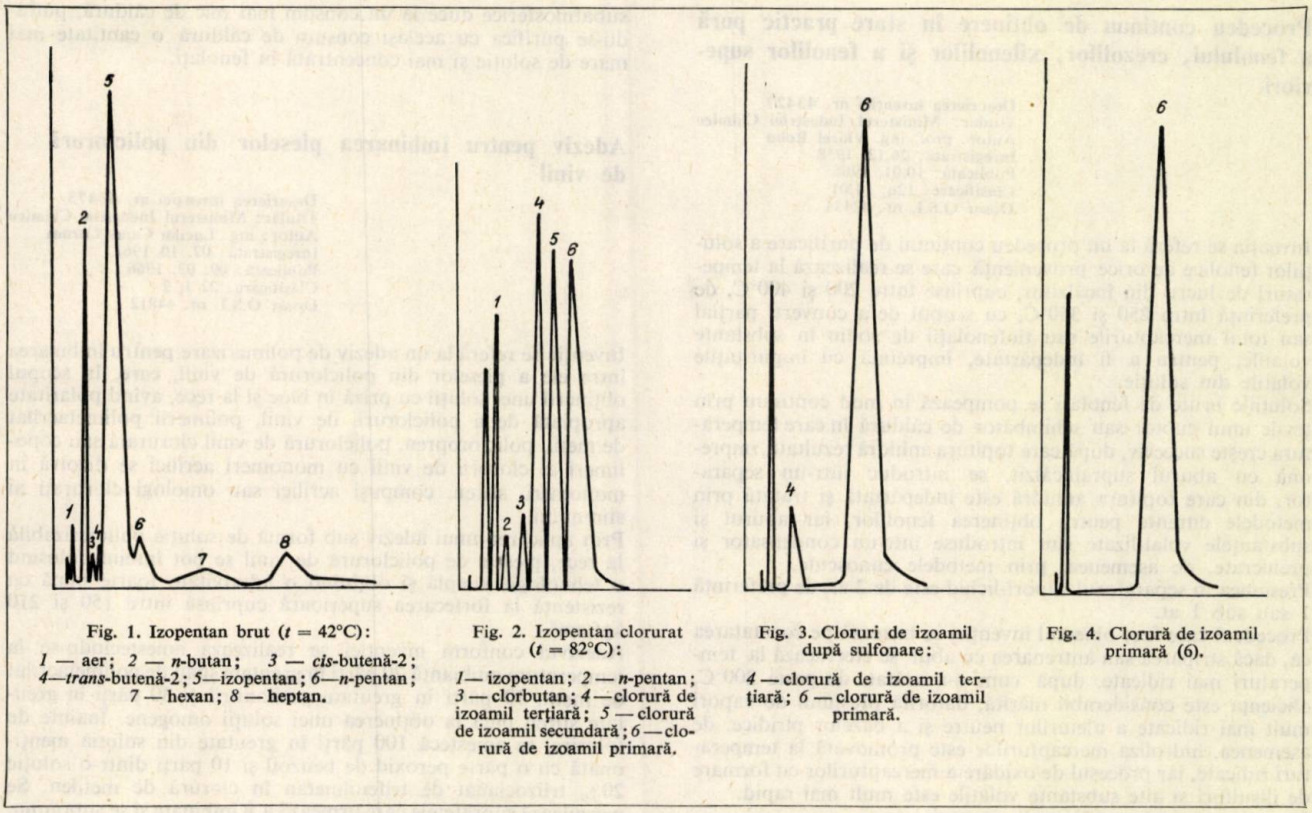


Fig. 1. Izopentan brut (t = 42°C):
1 — aer; *2* — *n*-butan; *3* — *cis*-butenă-2; *4*—*trans*-butenă-2; *5*—izopentan; *6*—*n*-pentan; *7* — hexan; *8* — heptan.

Fig. 2. Izopentan clorurat (t = 82°C):
1— izopentan; *2* — *n*-pentan; *3* — clorbutan; *4* — clorură de izoamil terţiară; *5* — clorură de izoamil secundară; *6* — clorură de izoamil primară.

Fig. 3. Cloruri de izoamil după sulfonare:
4 — clorură de izoamil terţiară; *6* — clorură de izoamil primară.

Fig. 4. Clorură de izoamil primară (6).

tură. Înregistrarea a fost efectuată la un milivoltmetru electronic cu viteza de 200 mm/h.

Pe aceeaşi coloană a fost analizat atît izopentanul iniţial (fig. 1), cît şi produsele sale de clorurare în diferite faze de purificare, lucrîndu-se la temperaturi diferite (40 şi, respectiv, 82°C).

În figura 2 se prezintă cromatograma produsului primar de clorurare, iar în figura 3 cromatograma obţinută după îndepărtarea prin sulfonare a clorurii de izoamil secundare. În figura 4 este reprezentată cromatograma pentru clorura de izoamil primară de înaltă puritate obţinută după îndepărtarea, prin distilare fracţionată, a clorurii de izoamil terţiare, a policlorurilor şi a produselor nereacţionate.

Separările cromatografice obţinute sînt satisfăcătoare, permiţînd urmărirea şi dirijarea procesului de obţinere în condiţii optime a clorurii de izoamil primare.

◇◇◇ ◇◇◇ ◇◇◇

BREVETE

Compoziţii antispumante şi procedeu de folosire a lor

Descrierea invenţiei 43482
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autor: ing. Claudiu Mătasă
Inregistrată: 23.02. 1963
Publicată: 26.02. 1966
Clasificare: 12 a, 1
Dosar: O.S.I. nr. 46121

Invenţia se referă la compoziţii antispumante, cu caracteristici remarcabile de a inhiba spuma de mediu apos, care constau din amestecul rezultat în urma oxidării hidrocarburilor parafinice, format din fracţiunea rămasă nesaponificată în urma distilării săpunului brut obţinut prin tratarea parafinei cu hidroxizi şi formată în cea mai mare parte din parafine, din alcooli graşi şi cantităţi mici de aldehide şi cetone grase, acizi graşi bruţi sau distilaţi cu număr de atomi C peste 10, rezidual de la distilarea acestora, precum şi derivaţii acestor fracţiuni obţinuţi prin saponificare, sulfonare, sulfatare, esterificare, eterificare sau hidrogenare, precum şi produsele amfolitice rezultate, compoziţiile antispumante fiind folosite în proporţie de 0,001... 0,1%.

Procedeul de folosire a antispumanţilor care face obiectul invenţiei prezintă caracteristica utilizării acestora fie ca atare, dizolvaţi în dizolvanţi organici grei sau volatili, în caz de nevoie neinflamabili, fie sub formă de emulsii în apă sau în lichidul spumant, precum şi faptul că dizolvantul utilizat este însăşi hidrocarbura rămasă neoxidată.

Invenţia are următoarele avantaje:

— pune la dispoziţie noi antispumanţi care pot fi utilizaţi în numeroase industrii, ca: industria cleiurilor, industria hîrtiei, a zahărului, a răşinilor fenolformaldehidice sulfonate etc.;

— antispumanţii folosiţi au un preţ de cost scăzut;

— duce la mărirea capacităţii utile a reactoarelor, evaporatoarelor sau rezervoarelor;

— scurtează ciclul de fabricaţie pentru mărirea vitezei de evaporare.

Procedeu continuu de obţinere în stare practic pură a fenolului, crezolilor, xilenolilor şi a fenolilor superiori

Descrierea invenţiei nr. 43427
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autor: prof. ing. Viorel Robu
Înregistrată: 26.12. 1958
Publicată: 10.01. 1966
Clasificare: 12q, 14/01
Dosar O.S.I. nr. 42434

Invenţia se referă la un procedeu continuu de purificare a soluţiilor fenolice de orice provenienţă care se realizează la temperaturi de lucru din încălzitor, cuprinse între 200 şi 400°C, de preferinţă între 250 şi 350°C, cu scopul de a converti parţial sau total mercapturile sau tiofenolaţii de sodiu în substanţe volatile, pentru a fi îndepărtate, împreună cu impurităţile volatile din soluţie.

Soluţiile brute de fenolaţi se pompează în mod continuu prin ţevile unui cuptor sau schimbător de căldură în care temperatura creşte succesiv, după care topitura anhidră rezultată, împreună cu aburul supraîncălzit, se introduc într-un separator, din care topitura anhidră este îndepărtată şi tratată prin metodele curente pentru obţinerea fenolilor, iar aburul şi substanţele volatilizate sînt introduse într-un condensator şi prelucrate, de asemenea, prin metodele cunoscute.

Presiunea în separatorul vapori-lichid este de 2 at, de preferinţă 1 sau sub 1 at.

Procedeul care face obiectul invenţiei se bazează pe constatarea că, dacă striparea sau antrenarea cu abur se efectuează la temperaturi mai ridicate, după cum s-a arătat, de peste 200°C, eficienţa este considerabil mărită, datorită presiunii de vapori mult mai ridicate a uleiurilor neutre şi a bazelor piridice, de asemenea, hidroliza mercapturilor este promovată la temperaturi ridicate, iar procesul de oxidare a mercapturilor cu formare de disulfuri şi alte substanţe volatile este mult mai rapid.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— procedeul este continuu;

— elimină din leşiile fenolice şi impurităţile cu puncte ridicate de fierbere;

— leşiile, de provenienţe diferite, pot fi prelucrate şi în amestec, nefiind necesară prelucrarea lor separată;

— se pot obţine în stare pură omologi superiori ai fenolului;

— conducerea procesului de antrenare cu abur la presiuni subatmosferice duce la un consum mai mic de căldură, putîndu-se purifica cu acelaşi consum de căldură o cantitate mai mare de soluţie şi mai concentrată în fenolaţi.

Adeziv pentru îmbinarea pieselor din policlorură de vinil

Descrierea invenţiei nr. 43473
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autor: ing. Lucian Caius Cornea
Inregistrată: 07. 10. 1961
Publicată: 09. 03. 1966
Clasificare: 22 i, 2
Dosar O.S.I. nr. 44812

Invenţia se referă la un adeziv de polimerizare pentru îmbinarea între ele a pieselor din policlorură de vinil, care, în scopul obţinerii unei soluţii cu priză în bloc şi la rece, avînd polaritate apropiată de a policlorurii de vinil, polimerii polimetacrilat de metil, policloropren, policlorură de vinil clorurată sau copolimeri ai clorurii de vinil cu monomeri acrilici se dizolvă în monomeri, stiren, compuşi acrilici sau omologi cloruraţi ai stirenului.

Prin aplicarea unui adeziv sub formă de soluţie polimerizabilă la rece, piesele de policlorură de vinil se pot îmbina folosind o tehnologie simplă şi obţinînd o adezivitate foarte bună cu rezistenţă la forfecarea superioară cuprinsă între 150 şi 210 kgf/cm^2.

Adezivul conform invenţiei se realizează amestecîndu-se la temperatura ambiantă 20 părţi în greutate şpan de polimetacrilat de metil, 50 părţi în greutate acrilonitril şi 30 părţi în greutate stiren pînă la obţinerea unei soluţii omogene. Înainte de folosire, se amestecă 100 părţi în greutate din soluţia menţionată cu o parte peroxid de benzoil şi 10 părţi dintr-o soluţie 20% triizocianat de trifenilmetan în clorură de metilen. Se pensulează suprafeţele care urmează a fi îmbinate şi se suprapun. O priză preliminară se obţine în 30 min, iar priza finală se obţine după şase ore. Viteza de finalizare a prizei este proporţională cu temperatura ambiantă, cu cantitatea de întăritor etc.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— atît adezivul cît şi lipirea se obţin printr-o tehnologie simplă;

— se obţin lipituri de mare rezistenţă care se pretează la piese mari.

Cronică

Sesiunea tehnico-ştiinţifică «Metode moderne de analiză în industrie» — Bucureşti, 3—4 iunie 1966

În zilele de 3 şi 4 iunie a.c. s-a ţinut în sala CNIT din Capitală o sesiune tehnico-ştiinţifică cu tema: « Metode moderne de analiză în industrie», organizată de Ministerul Industriei Chimice în colaborare cu CNIT. Au participat delegaţi din diverse ministere şi întreprinderi, Academia Republicii Socialiste România, Ministerul Învăţămîntului etc.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de tov. ing. A. Constantinescu, director în Ministerul Industriei Chimice, care a arătat importanţa chimiei analitice şi în special a metodelor moderne pentru cercetare şi producţie faţă de sarcinile trasate Ministerului Industriei Chimice de către Congresul al IX-lea al P.C.R. În continuare a luat cuvîntul prof. dr. Gr. Popa de la Universitatea din Bucureşti care a arătat necesitatea aplicării celor mai noi metode instrumentale de analiză şi a formării de cadre specializate în folosirea acestora.

Din partea CNIT a luat cuvîntul tov. conf. I. Drimuş care a arătat importanţa organizării acestei consfătuiri şi a făcut propuneri pentru îmbunătăţirea colaborării şi coordonării în activitatea chimiştilor analişti.

Delegaţi ai institutelor de cercetare ICECHIM, PETROCHIM şi CHIMIGAZ au expus referate generale din care a reieşit eficienţa aplicării spectrografiei, cromatografiei, polarografiei etc. în institutele respective.

Au fost prezentate în continuare 27 de referate privind lucrări originale de chimie analitică din domeniul industriei chimice, petroliere, metalurgice, industria uşoară etc., urmate de discuţii.

În încheiere, s-a arătat că sesiunea a prilejuit un schimb de experienţă pentru cunoaşterea activităţii şi a posibilităţilor laboratoarelor noastre de analiză. Se constată că în actuala etapă laboratoarele institutelor centrale şi uzinale sînt dotate cu aparatură pentru analize instrumentale, de mare precizie, acţiune ce trebuie continuată şi generalizată în toate unităţile.

Se consideră necesară ţinerea periodică a unor astfel de sesiuni.

A II-a Expoziție internațională de chimie

Al XVII-lea Congres internațional de chimie

Între 8 și 16 octombrie 1966 vor avea loc la Milano (Italia) a II-a Expoziție internațională de chimie, precum și al XVII-lea Congres internațional «*Zilele chimiei*», ambele manifestări fiind organizate de Federația asociațiilor științifice și tehnice din Italia.

A II-a expoziție internațională de chimie (prima a avut loc în 1963) va oferi o largă panoramă a realizărilor industriei chimice din Italia și alte țări, de la cercetările științifice și industriale pînă la fabricarea produselor, de la studiul proiectelor pînă la aparaturi. În modul acesta, cercetătorii, tehnicienii, precum și toți cei care exercită activitatea lor în domeniul chimiei vor avea ocazia să-și completeze o serie de cunoștințe. Al XVII-lea Congres internațional de chimie își va desfășura activitatea pe trei secții: prima va fi destinată îngrășămintelor chimice, a doua va examina condițiile-limită de temperatură și presiune în industria chimică, iar a treia va cuprinde conferințe tehnice ținute de reprezentanți ai diferitor industrii pentru ilustrarea celor mai noi instrumente, procese și produse prezentate în cursul expoziției.

Al VIII-lea Congres FADIPEC

Între 6 și 10 iunie 1966 a avut loc la Scheveningen (Olanda) cel de-al VIII-lea congres FADIPEC (Federația asociațiilor tehnicienilor din industriile de vopsele, lacuri, emailuri și cerneluri de imprimerie din Europa Centrală), avînd tema «Cercetări științifice asupra protecției materialelor prin vopsire». Numeroasele conferințe și comunicări au fost prezentate fie în ședințe plenare, fie în ședințele celor trei secții de specialitate. Astfel, în ședințele plenare au fost tratate teme ca: formarea materialelor peliculogene, considerații științifice generale asupra acțiunii de protecție, rezultatele cercetărilor asupra acțiunii de protecție, a vopselelor pe oțel sau pe lemn și beton, acțiunea suporturilor alcaline asupra straturilor de vopsele pe bază de poliacetat de vinil.

În secția I — acțiunea de protecție a vopselelor, ca funcție a formării stratului de vopsea (compoziție, mod de formare, substanțe auxiliare) — au fost abordate probleme ca: lianți solubili în apă și aplicarea lor cu ajutorul electroforezei, noutăți și aspecte fizico-chimice ale lianților, influența pigmenților, substanțelor de umplutură și biocidelor, analiza și formarea structurilor peliculogene.

În secția a II-a — acțiunea de protecție a stratului de vopsea în legătură cu suportul — s-au prezentat lucrări cu teme ca: protecția oțelului contra coroziunii prin aplicare de vopsele, influența inhibitorilor asupra coroziunii oțelului, vopsele de dispersie apoase ca protecție anticorosivă, probleme ale protecției lemnului, aderența vopselelor, pretratarea și purificarea suprafețelor, vopsele de dispersie pe suport alcalin.

În secția a III-a — influența timpului asupra acțiunii de protecție a filmelor de vopsele — s-au prezentat lucrări cu referire la: sisteme de vopsele în apa de mare, legătura între îmbătrînirea naturală și artificială, îmbătrînirea vopselelor în ceață de sare, îmbătrînirea vopselelor suport pentru aluminiu și zinc, aplicarea inhibitorilor de îmbătrînire în lacuri de rășini alchidice, modificarea proprietăților vopselelor în timpul îmbătrînirii, microscopia electronică pentru cercetarea fenomenelor de îmbătrînire etc.

Conferința de la Budapesta, din 20—30 aprilie 1966, privind aplicarea metodelor fizico-chimice în analiza chimică

Între 20 și 23 aprilie 1966 a avut loc la Budapesta o conferință privind aplicarea metodelor fizico-chimice în analiza chimică organizată de către Societatea chimiștilor maghiari, cu sprijinul Secției de chimie a Academiei Maghiare de Științe și sub auspiciile Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.). La conferință au participat, printre alte personalități de seamă, prof. dr. W. Klemm (R.F.G.) președintele I.U.P.A.C., și prof. dr. H. Malissa, vicepreședintele secției de chimie analitică I.U.P.A.C., ca președinți de onoare.

Lucrările conferinței s-au desfășurat în cadrul unei secții plenare, în care s-au prezentat 10 referate cu caracter mai general, precum și a șase secții, pe specialități, privind:

— Probleme teoretice (8 comunicări).
— Electroanaliză (36 comunicări).
— Cromatografie (27 comunicări).
— Metode radiochimice (44 comunicări).
— Metode spectrochimice (37 comunicări).
— Termoanaliză (24 comunicări).

La conferință au participat 704 delegați din 21 de țări: Anglia, Austria, Belgia, R. P. Bulgaria, R. P. Chineză, R. S. Cehoslovacă, Danemarca, Elveția, Franța, R. D. Germană, R. F. Germană, Grecia, Italia, R.S.F. Iugoslavia, Olanda, R.P. Polonă, Republica Socialistă România, Spania, Suedia, S.U.A., U.R.S.S. Dintre referatele susținute în ședințele plenare se menționează:

Unele direcții de dezvoltare a analizei instrumentale în R. P. Ungară (L. Erdey, R. P. Ungară). Utilizarea reactivului Arsenazo III și a altor azocompuși în determinarea fotometrică a pămînturilor rare (I. P. Alimarin, U.R.S.S.). Tratarea unificată a predării metodelor de analiză chimică și instrumentală (F. Čuta, R. S. Cehoslovacă). Determinarea grupelor funcționale prin metode instrumentale (F. Pellerin și J. A. Gautier, Franța). Generarea cetomonoximelor, dioximelor și chelaților (L. Gordon, S.U.A.). Automatizarea în analiza organică elementară (H. Malissa, Austria). Spectrografia de absorbție în infraroșu și izomeria (Cl. Duval și M. Harmelin, Franța).

În cadrul secției I — Probleme teoretice — s-au prezentat lucrări cu bază experimentală, care permit stabilirea unor observații mai generale, precum și lucrări privind studierea unor probleme de chimie analitică prin metode fizice sau fizico-chimice. Aceste preocupări oglindesc tendința chimiștilor analiști spre teoretizarea domeniului, problemă care începe să stea din ce în ce mai mult în atenția analiștilor în epoca prezentă. În cadrul secției a II-a — Electroanaliză — s-au comunicat un număr mare de lucrări care tratează descrierea de aparaturi și procedee instrumentale noi sau îmbunătățite: oscilopotențiometria, polarografia în curent alternativ, aperometria, oscilometria, conductometria, dielectrometria, electrogravimetria etc.

În secția a III-a — Cromatografii — s-a prezentat o serie de lucrări tratînd metode de cromatografie de gaze, cromatografie de schimb ionic, cromatografie în strat subțire pe silicagel, electroforeză etc. În cadrul secției a IV-a — Radiochimie și analiză prin activare — s-au expus, în afara unui referat de ansamblu privind metodele nucleare în chimia analitică (E. Broda, Austria), diferite lucrări cu caracter general sau teoretic, lucrări privind descrierea de metode operative noi sau modificate, lucrări privind descrierea unor metode particulare de determinare a unor componente ale unor substanțe sau amestecuri etc. În afară de metodele prin activare cu neutroni, care au fost în număr mare, s-au mai prezentat, de asemenea, o serie de metode bazate pe absorbție sau reflexie radioactivă, titrare radioactivă etc.

În secția a V-a — Metode spectrochimice de analiză — cel mai mare număr de lucrări a tratat descrierea de metode particulare de determinare spectrofotometrică în vizibil a unor elemente sau ioni. S-au mai prezentat apoi lucrări privind descrierea unor aparate noi, ca, de exemplu, metoda laser-spectroscopică, lucrări de spectrofotometrie în infraroșu, în ultraviolet, de fotometrie, de colorimetrie, de spectrofotometrie în flacără.

La secția a VI-a — Termoanaliză, — majoritatea lucrărilor de termogravimetrie au tratat metode de analiză a unor procese chimice, respectiv analiza formării sau descompunerii unor substanțe — deshidratarea hidraților cristalini, piroliza, reducerea oxizilor metalici cu carbon etc. De asemenea, au mai fost prezentate cîteva lucrări referitoare la titrări termometrice, criometrie etc.

Delegația țării noastre, care a participat la această conferință, a fost formată din: acad. prof. dr. docent C. Drăgulescu, prof. dr. docent P. Spacu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, prof. dr. docent C. Liteanu, dr. I. Lukacs, dr. ing. I. Julean, dr. I. Antonescu, ca delegați ai Academiei Republicii Socialiste România, dr. M. Sterescu, ing. A. Mascas, chim. T. Messinger, ca delegați ai Ministerului Industriei Chimice, și conf. dr. D. Ceaușescu, ca delegat al Ministerului Învățămîntului.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Întreaga producţie a anului 1938 în 19 zile. 1 000 t carbid în plus. Nou sortiment de hîrtie fotografică

În ultimii zece ani, Combinatului chimic — Tîrnăveni i-au fost alocate fonduri de investiţii de peste 200 mil. lei, dintre care 115 mil. lei pentru construcţii şi montaje. Aceasta a permis ca vechile capacităţi de producţie să fie dezvoltate considerabil: la bicromat de sodiu de trei ori, la plăci de faianţă de peste două ori etc. O atenţie deosebită s-a dat dezvoltării producţiei de carbid. La cuptorul I carbid, electrozii amorfi, proveniţi din import, au fost înlocuiţi cu electrozi continui cu pastă de electrozi fabricată în ţară; capacitatea cuptorului II a fost sporită cu circa 3 200 t/an, prin creşterea diametrului electrozilor. Sistematizarea şi modernizarea alimentării cu materii prime a cuptoarelor vechi a dus la creşterea producţiei acestora. La progresul acestui sector a contribuit din plin construirea cuptorului IV carbid, cea mai mare instalaţie de acest fel din ţară, dotată cu o tehnologie avansată. Lucrările efectuate recent la acest agregat contribuie la creşterea producţiei de carbid cu 1 000 t faţă de capacitatea proiectată. Prelungirea electronilor se execută acum automat, ceea ce determină menţinerea în cuptor a unei sarcini electrice constante; aceasta asigură o calitate superioară carbidului şi o producţie ritmică. Au fost instalate, de asemenea, noi utilaje de transport şi a fost îmbunătăţit sistemul de absorbţie a oxidului de carbon şi a celui de ventilaţie.

Din anul 1957, cînd la acest combinat s-a realizat prima producţie din ţară de policlorură de vinil, şi pînă în prezent, capacitatea de producţie în acest domeniu a crescut de 2,2 ori.

Ca urmare a dezvoltării combinatului, producţia globală este în acest an de aproape patru ori mai mare decît în 1955; întreaga producţie a anului 1938 se realizează acum în numai 19 zile.

Printre produsele noi realizate recent în combinat se numără hîrtia fotografică cu emulsie pe bază de clorobromură de argint, solicitată de Combinatul poligrafic « Casa Scînteii ».

O atenţie deosebită se acordă îmbunătăţirii calităţii produselor. Astfel, la bicromatul de sodiu, faţă de concentraţia maximă de 89,92%, cît se obţinea în alţi ani, peste 45% din producţie are acum o concentraţie medie de circa 99%. Proporţia de plăci de faianţă de calitatea I a crescut de la 16,6% în anul 1959, la aproape 73% în prezent. S-a îmbunătăţit simţitor calitatea carbidului, a hîrtiei fotosensibile şi a produselor clorosodice. Valoarea produselor exportate reprezintă anul acesta peste 36% din producţia combinatului. Sarcinile de plan pentru actualul cincinal prevăd o dezvoltare în continuare a combinatului.

Prin construirea unei noi linii de fabricaţie a bicromatului de sodiu, prin asimilarea de noi produse, ca ultramarinul şi sulfura de sodiu, prin mărirea capacităţii de producţie a cuptorului III carbid şi a altor măsuri, se prevede ca în anul 1970 producţia globală a Combinatului chimic-Tîrnăveni să crească cu 32% faţă de anul 1965.

★

Secţia extracţie a vitaminei B12 de la Fabrica de antibiotice-Iaşi a preluat de la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice din Bucureşti obţinerea hidroxocobalaminei prin metoda iradierii cianocobalaminei.

În secţie s-au prelucrat după această metodă primele cantităţi din noul produs. Se creează astfel posibilitatea asimilării hidroxocobalaminei la Fabrica de antibiotice-Iaşi.

★

Un colectiv de cercetători de la Institutul de cercetări chimice — Bucureşti, în colaborare cu specialişti de la Combinatul chimic — Făgăraş, a experimentat pe o instalaţie-pilot o nouă tehnologie de fabricare a anilinei. Noul procedeu constă în trecerea unui amestec de vapori de nitrobenzen şi hidrogen peste catalizatorul încălzit la o anumită temperatură.

Comparativ cu vechiul procedeu de fabricare a anilinei, tehnologia pusă la punct la Combinatul chimic — Făgăraş prezintă însemnate avantaje: produsul obţinut este de calitate superioară la nivelul calitativ pe pieţele externe; preţul de cost este cu 20% mai scăzut, iar produsul poate fi obţinut în mod continuu într-o singură fază de fabricaţie. Instalaţia este simplă, cu posibilităţi de comandă de la distanţă şi automatizare.

★

Colectivul secţiei de piloţi de la Combinatul chimic — Borzeşti cu cercetătorii de la Academia Republicii Socialiste România şi de la ICECHIM a terminat experimentarea fazei a II-a la pilotul de glicerină sintetică şi se află în fază de pilotare pilotul de « pinetix ». De asemenea se prevede definitivarea proiectului de ansamblu şi execuţie pentru esteri şi săruri de amine ale acidului 2,4 — D. Această instalaţie urmează să fie realizată din fondul de mică mecanizare pe lîngă secţia 2,4—D.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Transportul pneumatic la viteză redusă. În mod normal, acest transport este dificil de realizat, din cauza pericolului de obstrucţionare a conductei. A fost elaborat un nou sistem cu conductă secundară, permiţînd să se transporte sigur porţiuni de materiale care se succed intermitent. Instalaţia funcţionează cu concentraţii mai mari de 100 kg material la 1 kg gaz transportor, iar viteza acestuia variază între 2 şi 12 m/s.

Măsurătorile efectuate pe porţiuni izolate şi pe o instalaţie de încercare au permis să se stabilească fenomenele care se produc în timpul transportului.

Lippert, A. Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 3, mart. 1966, p. 350—355.

Filtrarea prin geluri, un procedeu de separare după mărimea moleculei. Filtrarea prin geluri este un procedeu care permite separarea constituenţilor unui amestec după mărimea moleculelor lor, funcţionînd după un principiu cromatografic. Ca umplutură a tubului filtrant se utilizează un gel de dextran cu reticulare transversală, care se obţine prin sinteză, plecînd de la un polimer pe bază de glucoză şi de la epiclorhidrină. Moleculele dizolvate, care trebuie separate, pătrund mai mult sau mai puţin profund, după mărimea lor, în reţeaua formată de către gel şi se găsesc astfel separate după gradientul maselor moleculare. Sînt descrise unele aplicaţii ale procedeului, de exemplu pentru purificarea proteinelor, a peptidelor, a hidraţilor de carbon.

Gelotte, B. şi Emnéus, A. Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 4, apr. 1966, p. 445—451.

Spălarea precipitatelor de pe filtre şi centrifuge. Se analizează metodele de spălare a precipitatelor de pe filtre şi de pe centrifuge, urmărindu-se eficacitatea spălării şi a recuperărilor. Din analiza făcută şi cu ajutorul diagramelor şi al nomogramelor se poate alege pentru un caz dat metoda cea mai eficientă de spălare a precipitatelor.

Talmage, W. P. Chem. Eng., **73**, nr. 9, 25 apr. 1966, p. 192—196.

Un nou microscop cu emisie termoionică. A fost proiectat şi construit un microscop cu emisie termoionică. Microscopia cu emisie termoionică diferă de microscopia cu transmisie electronică prin aceea că proba constituie însăşi sursa de electroni. Electronii emişi de probă sînt focalizaţi într-un sistem convenabil de lentile şi proiectaţi pe un ecran fluorescent. Emisia electronică este realizată prin: *1)* plasarea unui activator pe suprafaţa probei; *2)* încălzirea probei; *3)* aplicarea unui cîmp electric puternic, normal pe probă. Puterea de mărire a microscopului termoionic este de la 78 la 5 600 x şi are o rezolvare de circa 500 Å. Poate lucra la un vid de 10^{-8} mm col. Hg, la temperatura de 1 600°C. Nu este posibilă obţinerea emisiei sub temperatura de 450°C; la temperaturi de lucru sub circa 1300°C este necesar un activator.
Se utilizează în cercetarea metalurgică pentru studiul cineticii de reacţie, în sisteme în care reacţiile decurg la temperaturi ridicate. Astfel de reacţii includ transformarea polimorfică în metale, studiile de recristalizare, de granulaţie, de creştere, de difuziune, sinterizarea şi solidificarea. Pot fi incluse şi studii de emisie electronică a metalelor şi semiconductoarelor.

Eichen, E., Forgaes, R. şi Parafin, B. Rev. Sci. Instr., **31**, nr. 4, apr. 1966, p. 438—444.

Pomparea solidelor lichefiate la temperaturi ridicate

Clements, A. Chem. Process Eng., **47**, nr. 5, mai 1966, p. 224—229.

CHIMIE FIZICĂ

Izotermele de adsorbţie şi căldurile de adsorbţie determinate prin analiză frontală. Cu ajutorul tehnicii analizei frontale se determină forma izotermelor de adsorbţie şi căldurile de adsorbţie ale azotului, argonului, oxigenului oxidului de carbon şi hexafluoretanului pe diverse sorturi comerciale de cărbune activ. Se discută limitările metodei şi sursele de erori ce pot interveni. Se face o comparaţie cu alte metode folosite în acelaşi scop.

Beebe, R. A., Evons, P. L., Klein, T. C. W. şi Richards, L. W. J. Phys. Chem., **70**, nr. 4, apr. 1966, p. 1 009—1 016.

Studiu experimental asupra adsorbţiei pe site moleculare în fază lichidă. A fost studiată adsorbţia unor molecule organice alifatice (alcani normali şi alcooli normali) în soluţie de toluen, benzen sau tetraclorura de carbon pe site moleculare (Linde, tip 5A, care au formula $Na_3Ca_{4,5}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}], n\,H_2O$) în vederea determinării, pe de o parte, a izotermelor de sorbţie şi, pe de altă parte, a cineticilor de sorbţie în vas închis. Sînt discutate influenţele relative ale difuziunii externe în soluţie, precum şi ale difuziunii interne în reţeaua zeolitică. S-a constatat că nu există o concordanţă satisfăcătoare între curbele de pătrundere obţinute pe cale experimentală prin trecerea soluţiei prin stratul de site moleculare şi cele calculate pe baza caracteristicilor cinetice ale celor două procese de difuziune. Această diferenţă de rezultate este explicată prin diferite cauze: ridicarea bulelor de aer, care are loc concomitent cu sorbţia şi care poate provoca mişcări ale lichidului, degajarea de căldură, care poate produce convecţia termică, variaţia masei volumare etc.

Laurent, A. şi Bonnetain, L. Ind. Chim. Belge, **31**, nr. 5, mai 1966, p. 461—468.

Funcţiile termodinamice ale aldehidei propionice. Din datele de literatură privind spectrele de difuziune combinată şi de absorbţie în infraroşu şi utilizînd parametrii structurali şi datele termochimice, se calculează funcţiile termodinamice c_p, S^0, $(H^0-H_0^0)/T$, $-(Z^0-H_0^0)/T$, ΔS^0_{form}, ΔH^0_{form} ΔZ^0_{form} şi $\log K_{form}$ pentru aldehida propionică în intervalul 298,15—1 500°K, în stare de gaz ideal.

Vasiliev, I. A. şi Vvedenski, A. A. J. Fiz. Him., **40**, nr. 4, apr. 1966, p. 842—847.

Solubilitatea oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase în topituri de cloruri alcaline. Pentru tehnica nucleară prezintă o deosebită importanţă procedeele de recuperare a produselor de fisiune în săruri topite. Legat de aceasta s-a studiat solubilitatea CaO, SrO şi BaO în topituri de NaCl + KCl la temperaturi de peste 900°C. Datele experimentale obţinute au fost comparate cu constantele termodinamice calculate teoretic. Se dă schema aparaturii folosite pentru experimentare.

Naumann, D. şi Reinhard, G. Z. Anorg. Allg. Chem., **343**, nr. 3—4, mart. 1966, p. 165—173.

O metodă rapidă pentru studiul reacţiilor fază solidă-gaz. A fost pusă la punct o metodă rapidă de cercetare a reacţiilor dintre faza solidă şi gaz. Metoda constituie o variantă a cromatografiei de gaze şi se bazează pe reacţia directă a gazului purtător cu faza solidă. Se exemplifică metoda propusă prin datele obţinute din studiul unor sisteme (oxid de nichel-hidrogen, cromat de nichel-hidrogen). Metoda poate fi aplicată pentru studiul proceselor de reducere, deshidratare, descompunere etc., atît ca metodă independentă, cît şi de control pentru alte metode.

Kočent, A. Chem. Listy, **60**, nr. 4, apr. 1966, p. 526—532.

Căldura de vaporizare şi energia de coeziune a lichidelor. Pe baza unui şir de date experimentale se propune o metodă de calcul pentru determinarea căldurii de vaporizare şi a energiei de coeziune a lichidelor pure. Metoda este aplicabilă în limite de presiune pînă la 1 500 torr şi necesită pentru calcule date experimentale uşor de obţinut (variaţia presiunii de vapori în funcţie de temperatură, densitatea lichidului, valoarea temperaturii şi a presiunii critice). Precizia medie a metodei este de $\pm 1\%$. Se dau valorile căldurii de vaporizare şi ale energiei de coeziune determinate pentru 81 de substanţe.

Polák, J. Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 4, apr. 1966, p. 1 483—1 493.

Studiul polarografic al eterilor vinilici complecşi. În vederea lămuririi mecanismului de reducere a eterilor vinilici complecşi ai acizilor bibazici s-a studiat comportarea lor la polarografiere folosind electrodul cu picătura de mercur. În toate cazurile se reduce, de fapt, aldehida acetică, formată în urma hidrolizei eterilor vinilici complecşi. Studiul polarografic al hidrolizei eterilor divinilici a arătat că viteza de hidroliză scade o dată cu creşterea numărului de grupe metilice în restul acidului bibazic.

Şur, A. M., Lealikov, I. S. şi Filimonova, M. M. J. Obsc. Him., **36 (98)**, nr. 3, mart. 1966, p. 401—405.

Metodă de calcul al presiunii vaporilor metalelor la reducerea lor termică din oxizi în vid cu ajutorul aliajelor. Legat de noul procedeu de reducere termică în vid a oxizilor de magneziu, calciu, stronţiu şi bariu cu ajutorul aliajelor de tip silumin, s-a elaborat o metodă originală de calcul al presiunii vaporilor metalelor respective în decursul procesului, care a fost exprimată printr-o relaţie matematică. S-a stabilit că la reducerea oxidului de magneziu cu silumin, aluminiul şi siliciul participă la reacţie separat, iar viteza ridicată a procesului de reducere realizată prin noul procedeu se datoreşte reacţiei cu aluminiul conţinut în silumin.

Jukoveţki, V. V. şi Pogorelîi, A. D. Ţvetn. Metallî, **39**, nr. 4, apr. 1966, p. 61—66.

Spectrele de vibraţie şi particularităţile structurii 1,2-dicloretanului. Se descriu spectrele de difuziune combinată şi de absorbţie în infraroşu ale 1,2-dicloretanului în fază gazoasă, lichidă şi cristalină la —50 şi —140°C, punîndu-se în evidenţă pierderea centrului molecular de simetrie la modificaţia de temperatură joasă.

Secikarev, A. V. şi Brutan, E. G. J. Strukt. Him., **7**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 218—221.

Rezonanţa magnetică nucleară şi structura electronică a tetrafluorurilor de uraniu, toriu şi zirconiu

Gabuda, S. P., Gagarinski, I. V. şi Lundin, A. G. J. Strukt. Him., **7**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 192—199.

Studii în infraroşu ale unor compuşi pseudohalogenoorganometalici

Thayer, J. S., şi Strommen, D. P. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 4, apr. 1966, p. 383—387.

Proprietăţi termodinamice şi structura amestecurilor lichide de neelectroliţi

Kohler, F. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 5, mai 1966, p. 272—280.

Echilibrul lichid-vapori în sistemul triclorsilan-cloroform

Blium, G. Z., Ievleva, S. S. şi Klimkina, Z. A. J. Fiz. Him., **40**, nr. 4, apr. 1966, p. 925—927.

Studierea proprietăţilor fizico-chimice ale sistemului aldehidă propionică — alcool *n*-propilic — alcool izobutilic — apă

Mozjuhim, A. S., Serafimov, L. A., Mitropolskaia, V. A. şi Rudakovskaia, T. S. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 4, apr. 1966, p. 11—15.

CINETICĂ

Cinetica clorurării etilenei la temperatură înaltă în flux. Clorurarea termică a etilenei în flux, în exces de etilenă, decurge atît în direcţia substituţiei cît şi, în măsură mai redusă, a adiţiei. Procesul are loc după o cinetică asemănătoare ordinului întîi la grade de transformare a clorului peste 25%. În condiţiile experimentale (raport etilenă: clor 20—50:1, temperatură 320—380°C, reactor de cuarţ cu raport H/D 50—100), cinetica procesului global se exprimă prin relaţia $k = 7{,}2.10^{12}$ exp. (−33 700/RT).

Subbotin, A. I., Antonov, V. N. şi Etlis, V. S. Kinetika i Kataliz, **7**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 202—207.

Cinetica şi mecanismul descompunerii termice a etanului

Kudriavţeva, I. I. şi Vedeneev, V. I. Kinetika i Kataliz, **7**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 208—213.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea unor amestecuri definite de hidroxizi de aluminiu şi analiza roentgenografică cantitativă a acestora. În vederea obţinerii unor sorturi de hidroxid de aluminiu necesare pentru catalizatori s-au studiat diferitele forme de hidroxid de aluminiu obţinute prin precipitare la temperaturi între 25 şi 90°C. Precipitarea hidroxizilor de aluminiu s-a efectuat în două trepte, prin adăugare de acid azotic la soluţii de aluminat de sodiu. În prima treaptă de precipitare, la *p*H de circa 11,5, urmată de o perioadă de îmbătrînire, predomină formarea trioxidului de aluminiu. În etapa a doua, aducînd *p*H-ul la 5,5, se formează böhmit. Urmînd aceeaşi tehnică de lucru, la diferite temperaturi, s-au putut obţine amestecuri conţinînd proporţii definite de böhmit, bayerit, hidrargilit şi hidroxid amorf, care s-au analizat cantitativ în raze X.

Pohl, K., Meissner, D. şi Steiner, W. Z. Anorg. Allg. Chem., **343**, nr. 1—2, mart. 1966, p. 39—49.

Obţinerea şi proprietăţile cristalelor mixte de AlAs-GaAs. Prin disproporţionarea vaporilor halogenurilor corespunzătoare şi prin cristalizarea din topitură s-au preparat cristale mixte de AlAs-GaAs, avînd o compoziţie care a variat în limitele seriei de soluţii solide cu un conţinut de 0—40% molare AlAs şi 60—100% molare GaAs.
Cristalele mixte epitaxiale au prezentat o compoziţie variabilă stratificată, în timp ce cristalele obţinute din topitură erau omogene. S-au determinat caracteristicile optice, electrice şi parametrii reţelei cristalelor de ambele tipuri.

Black, J. F. şi Ku, S. M. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 3, mart. 1966, p. 249—254.

Reacţiile trioxidului de sulf lichid cu fosfaţii. S-au cercetat, prin metode chimice, raze X şi prin analiza termică diferenţială, produsele rezultate din reacţia dintre bioxid de sulf lichid cu tripolifosfat de potasiu, $K_5P_3O_{10}$, tripolifosfat de sodiu, $Na_5P_3O_{10}$, şi polifosfat de sodiu, $(NaPO_3)_n$. În urma reacţiei dintre SO_3 lichid şi $K_5P_3O_{10}$ rezultă trisulfatul de potasiu, $K_2S_3O_{10}$, şi se pune în libertate pentoxidul de fosfor, P_2O_5. Cu SO_3 lichid $Na_2P_3O_{10}$ şi $(NaPO_3)_n$ dau pentoxid de fosfor şi pirosulfat de sodiu, $Na_2S_2O_7$.

Kondratiev, S. N. şi Melnikov, S. I. J. Neorgan. Him., **11**, nr. 4, 1966, p. 790—796.

Reacţia atomilor de carbon cu N_2, H_2 şi D_2 la 4,2°K. Descompunerea fotochimică a suboxidului de carbon la 4,2°K cu lumină de 1 470 Å duce la atomi de carbon foarte reactivi. Reacţiile acestora cu moleculele de azot conduc la formarea radicalilor NCN şi CNN, a căror existenţă a fost dovedită prin spectrele lor în infraroşu, utilizînd tehnica izolării într-o matriţă de argon solid. Este studiată de asemenea reacţia atomilor de carbon reactivi cu moleculele de hidrogen şi deuteriu. Încercarea de a pune în evidenţă metilenul prin tehnica menţionată nu a dat rezultate. Este probabil, totuşi, că acesta se formează ca intermediar, deoarece în produsele de reacţie apar metanul şi cetena. Reacţia analogă cu deuteriu este discutată.

Moll, G. N. şi Thompson, E. W. J. Chem. Phys., **44**, nr. 7, apr. 1966, p. 2 684—2 686.

Precipitarea indiului cu pirofosfat feric la 60°C

Grekov, S. D., Leiţin, V. A. şi Guzairov, R. S., J. Neorgan. Him., **11**, nr. 4, 1966, p. 835—837.

Sinteza oxihalogenurilor folosind medii de săruri topite

Drago, R. S. şi Whitten, K. W. Inorg. Chem., **5**, nr. 4, apr. 1966, p. 677—682.

Sinteza compuşilor gazelor nobile prin bombardare cu protoni

Mackenzie, D. R. şi Fajer, J. Inorg. Chem., **5**, nr. 4, apr. 1966, p. 699—700.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Desulfurarea carnalitei topite cu magneziu metalic. Carnalita folosită în procedeul de obţinere a magneziului metalic prin procedeul electrolitic conţine totdeauna ioni sulfat, care scad randamentul de curent al procesului. S-a pus la punct o tehnologie de desulfurare, bazată pe reacţia dintre carnalita hidratată topită şi magneziul metalic. În urma reacţiei se formează SO_2 şi H_2S, care se degajă din topitură, procesul fiind favorizat de ridicarea temperaturii (pînă la circa 800°C).

Savinkova, E. I., Kosnîrev, G. T. şi Partina, G. A. Ţvetn. Metalli, **39**, nr. 4, apr. 1966, p. 56—61.

Despre obţinerea oxidului de magneziu foarte pur şi a acidului clorhidric concentrat la scindarea termică a clorurii de magneziu. Se descrie un procedeu pentru prelucrarea clorurii de magneziu din leşiile rezultate la prelucrarea carnalitei, în vederea obţinerii unui oxid de magneziu de mare puritate şi a acidului clorhidric foarte concentrat, respectiv gazos.
Scindarea termică a $MgCl_2$ se efectuează după un procedeu în două etape. Separarea produsului intermediar, precum şi a oxidului de magneziu se face în cicloane. Gazele reziduale, după desprăfuire, sînt trecute într-o instalaţie de absorbţie în mai multe trepte, unde HCl este absorbit în acid clorhidric concentrat. Procedeul permite obţinerea unui acid clorhidric foarte concentrat, chiar dacă gazele reziduale sînt sărace în HCl. Sînt prezentate detaliat tehnologia procedeului şi rezultatele obţinute pe o instalaţie-pilot. De asemenea se arată posibilitatea obţinerii acidului clorhidric gazos prin distilarea soluţiei de acid clorhidric.

Hoppe, H. şi Maurer, B. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 5, mai 1966, p. 257—262.

Desalinarea selectivă a soluţiilor din industria potasiului cu ajutorul metanolului. Spre deosebire de marea industrie organică, care aplică cei mai diferiţi dizolvanţi tehnici, prelucrarea industrială a sării foloseşte ca unic mediu apa. Însă, corespunzător solubilităţii sărurilor, au loc pierderi de substanţe sub formă de leşii reziduale. Asemenea pierderi au încărcat mult economicitatea prelucrării sărurilor de potasiu. O rezolvare a acestei probleme a fost găsită prin aplicarea unor dizolvanţi selectivi, specifici sării. Există două posibilităţi în acest sens: fie se execută procesul într-un dizolvant organic selectiv, fie se separă substanţele valoroase existente în soluţie apoasă prin amestecarea soluţiei cu un dizolvant organic selectiv miscibil, care deplasează echilibrul de solubilitate. Astfel, recuperarea selectivă a potasiului şi sulfatului din soluţiile de la industria sărurilor de potasiu este posibilă prin amestecarea acestor soluţii cu metanol, cînd cristalizează $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ în stare foarte pură. Dizolvantul este recuperat prin distilare. Metanolul poate fi utilizat cu succes ca dizolvant selectiv şi pentru obţinerea sulfatului de potasiu din amestecuri KCl-$MgSO_4$ sau kainit.

Hoppe, H. şi Scherzberg, H. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 5, ma 1966, p. 262—265.

Clorurarea sulfurilor cu clor în clorură de sulf lichidă

Fortunatov, N. S., Ekina, Z. A., Parahnevici, L. A., Treskunova, I. M. şi Reabokon, S. M. Ukr. Him. J., **32**, nr. 4, apr. 1966, p. 406—411.

ELECTROCHIMIE

Studiul vitezei de electroforeză a particulelor coloidale prin metoda stratului-limită mobil. S-au cercetat condiţiile de formare a limitelor nete şi difuze a solurilor în cazul deplasării acestora sub acţiunea curentului continuu. S-a determinat viteza de electroforeză a solului dializat de

$Fe(OH)_3$, în prezenţa unor soluţii echiconductibile de LiCl, NaCl, KCl, $BaCl_2$ şi $AlCl_3$, şi s-au interpretat valorile obţinute.

Kumar, A., Bhatnagar, P. şi Bhattacharya, A. Kolloidn, J., **28**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 416—419.

Reducerea electrolitică a diizopropilcetonei în soluţii acide.

Swann, S., Eeads, D. K. şi Krone, L. H. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 3, mart. 1966, p. 274—276.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Influenţa agenţilor sulfuraţi şi sulfatizaţi asupra leşierii cenuşilor de pirită. În vederea ridicării randamentului de extragere prin leşiere a metalelor neferoase din cenuşi de pirită, acestea s-au prăjit cu substanţe sulfurante şi sulfatizante. Prin amestecare cu pirită crudă şi prăjire timp de 3 ore la 500°C, 95% din cupru şi 90% din zinc s-au transformat în sulfaţi solubili.

S-au studiat de asemenea condiţiile optime de prăjire sulfatizantă cu adaos de sulfat de sodiu şi de bisulfit şi bisulfat de sodiu.

Khairy, E. M., Kamal Hussein, M. şi Abdel-Kader, J. M., Erzmetall, **19**, nr. 4, apr. 1966, p. 185—190.

Studiul sulfatizării cenuşilor concentratelor de cupru-zinc cu acid sulfuric. S-a cercetat sulfatizarea cenuşilor provenite de la prăjirea concentratelor de cupru-zinc, prin tratare cu soluţii de acid sulfuric şi calcinare într-un cuptor cu mufă. Pentru ca procesul de sulfatizare să se desfăşoare cu randamente ridicate este indicată o granulaţie a cenuşii cuprinsă între −0,075 şi +0,056 ochiuri, brichetată în brichete de circa 5 mm, un consum de H_2SO_4 de 20% faţă de cenuşă, temperatura de 650°C şi exces de aer în cuptor.

Snurnikov, A. P., Iurenko, V. M. şi Mihailova, G. M. Ţvetn. Metalli, **39**, nr. 3, mart. 1966, p. 32—34.

Separarea aluminiului de beriliu în soluţii apoase, prin flotaţie de precipitat. Din soluţii apoase diluate conţinînd ioni de aluminiu (2 mmoli/1), beriliu (1,1 mmoli/1), fluor şi potasiu (30 mmoli/1), la *p*H apropiat de 3 şi la 20°C, se precipită selectiv cu ioni de sodiu (10—20 mmoli/1) un fluorocomplex al aluminiului. Flotaţia acestui precipitat cu alchilamine cu catenă lungă (tetradecilamină. HCl) depinde de lungimea catenei de carbon, *p*H, concentraţia ionului fluor, viteza de curgere a gazului în celula de flotaţie (1,3 1/min) şi forma micelară a colectorului. Temperatura are un efect redus. Flotaţia, la raporturi Al/Be > 2, recuperează peste 91%; factorul de separare este peste 40.

Lusher, J. A. şi Sebba, F. J. Appl. Chem., **16**, nr. 4, apr. 1966, p. 129—132.

Studii de temperatură înaltă la extracţia beriliului

Bayliss, R. K. şi Derry, R. J. Appl. Chem., **16**, nr. 4, apr. 1966, p. 114—122.

Analiza procesului de uscare a şlamurilor cadmioase

Hanus, D., Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 4, apr. 1966, p. 204—206.

Extragerea hidrometalurgică a nichelului din minereuri silicioase. I. Prăjirea lupelor de feronichel

Schrader, R., Seltmann, G. şi Löwe D. Neue Hütte, **11**, nr. 4, apr. 1966, p. 214—218.

RADIOCHIMIE

Radioliza soluţiilor apoase de acid clorhidric. În vederea determinării mecanismului transformărilor radiochimice ale ionului clor, s-a studiat acţiunea razelor X asupra unor soluţii de HCl 1—6 *M*. S-a constatat că în soluţiile concentrate de acid clorhidric, principalul produs al radiolizei îl constituie clorul molecular, în soluţii HCl 6*M*, saturate cu azot, randamentul fiind de 1,2 molecule Cl_2/100 eV. În aceleaşi soluţii, saturate cu oxigen, randamentul creşte pînă la 4,4 molecule Cl_2/100 eV şi se formează de asemenea bioxidul de clor. S-a propus o schemă a mecanismului reacţiilor arătate.

Bugaenko, L. T. şi Moralev, V. M. J. Neorgan. Him., **11**, nr. 4, 1966, p. 838—844.

Cercetări pulsoradiolitice ale reacţiilor electronilor hidrataţi şi radicalilor liberi. Pulsoradioliza este o dezvoltare a blitfotolizei. Cu ajutorul ei se pot urmări reacţii rapide în diferite sisteme chimice şi biologice; ea este adecvată mai ales pentru determinarea spectrelor optice ale unor compuşi intermediari nestabili şi la măsurarea constantelor de viteză absolută. În cazul soluţiilor apoase, energia electronilor, accelerati de un generator Van de Graaff, este folosită pentru obţinerea de electroni hidrataţi, radicali OH liberi şi atomi H, prin procese de ionizare şi disociere. Aceşti compuşi intermediari ai radiolizei reacţionează imediat fie între ei, fie cu substanţele dizolvate în apă. Ca exemple sînt descrise: reacţia electronului hidratat cu nitrometan, reacţia electronului hidratat cu hidrogenul sulfurat şi reacţia radicalului OH cu catalaza.

Henglein, A. Allg. Prakt. Chem., **17**, nr. 5, mai 1966, p. 295—301.

Studiul adsorbţiei şi coprecipitării sodiului în fosfaţii de calciu folosind trasorul Na-22

Schmid, W. F., Aia, M. A. şi Mooney, R. W. J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, nr. 5, mai 1966, p. 1 325—1 328.

Transferul de sarcină în radioliza amestecurilor binare de hidrocarburi

Stone, J. A., Quirt, A. R. şi Miller, O. A. Can. J. Chem., **44**, nr. 10, mai 1966, p. 1175—1182.

APE REZIDUALE

Decontaminarea efluenţilor radioactivi. După o descriere a procedeelor utilizate la decontaminarea efluenţilor radioactivi se descrie funcţionarea instalaţiilor de evaporare folosite în acest sc p. Se expun şi se compară rezultatele tehnice, analitice şi economice obţinute pe aceste instalaţii, în conformitate cu capacitatea lor de tratare.

Brodsky, M., Moneton, J. L. şi Pagny, P. Energie Nucl., **8**, nr. 1, ian.-febr. 1966, p. 9—22.

Acţiunea bioxidului de clor asupra apelor reziduale fenolice

Glabisz, U. Przemysl Chem., **45**, nr. 4, apr. 1966, p. 211—214.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă sinteză a acidului adipic din acetilenă şi acid acetic. Reacţia acetilenei cu acid acetic în prezenţă de cantităţi catalitice de peroxid de *terţ*-butil duce, la 120°C, timp de 18 ore, la acid adipic, cu conversie de circa 10%; 64% din acetilenă poate fi recuperată. Se mai obţine un ulei incolor cu masa moleculară de circa 300 şi cu 36% carboxil fără nesaturare. În mod asemănător, din acid vinilacetic în acid acetic cu peroxid de *terţ*-butil se obţine de asemenea acid adipic

D. Pietro, J. şi Roberts, W. J. Angew. Chem., **78**, nr. 7, apr. 1966, p. 388—389.

Oxidarea unor compuşi organici cu un oxid de arsen, de antimoniu sau de bismut. Obţinerea aldehidei metacrilice din aldehidă izobutirică şi alte oxidări. Oxidul de As(V), oxidul de Sb(V) şi oxidul de Bi(III), la temperaturi ridicate, pot oxida unii compuşi organici, formînd compuşi α, β-nesaturaţi; concomitent rezultă apă şi cu oxid anorganic inferior corespunzător. Reacţia a fost urmărită în cazul obţinerii aldehidei metacrilice din aldehida izobutirică, folosindu-se ca oxidanţi Sb_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_4, B_2O_3, în diferite condiţii de reacţie (temperatură, timp de contact etc.). De asemenea s-a cercetat oxidarea, cu aceiaşi agenţi de oxidare, a izobutironitrilului la metacrilonitril. Ca exemple de alte oxidări similare se menţionează obţinerea acidului crotonic din acid butiric, a acidului metacrilic din acid izobutiric, a acroleinei din aldehidă propionică, a aldehidei crotonice din aldehidă butirică şi a stirenului din etilbenzen.

Hargis, Ch. W. şi Young, H. S. Ind. Eng. Chem., Product Res. Develop., **5**, nr. 1, mart. 1966, p. 72—75.

Reacţia clorurii de vinil cu unii compuşi organoaluminici. Trietilaluminiul nu reacţionează cu clorura de vinil la temperaturi pînă la 60°C şi presiune atmosferică sau în dizolvanţi inerţi, ci numai în condiţii severe (în tub închis sau la 7—9 atm), formînd clorură de dietilaluminiu, alături de dietil-l-butenil-l-aluminiu. Halogenurile de etilaluminiu reacţionează mai rapid, de la temperatura camerei. Adăugarea de cantităţi catalitice de triclorură de titan la trietilaluminiu provoacă o reacţie energică de dehidroclorurare a clorurii de vinil.

Razuvaev, G. A., Minsker, K. S., Sangalov, I. A. şi Kuterghina, G. L. Izv., Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1966, p. 658—661.

Reacţia Friedel-Crafts a butadienei cu benzen. Reacţia butadienei cu benzenul, la 20—50°C, în prezenţa clorurii de aluminiu, duce la un amestec de difenilbutani, în care izomerul 1,1 rezultă în proporţie de 23—25%, iar izomerul 1,3, în proporţie de 46—47%, împreună cu *n*- şi *sec*-butilbenzeni. Reacţia catalizată de acid sulfuric la 0—5°C dă cei trei izomeri în raportul 50—52 : 30—32 : 17—19. Ca intermediar se formează 1-fenil-2-butena. Formarea izomerului 1,1 se explică printr-o deplasare 1,2 de hidrură la cationul 1-fenil-2-butilic, cu formare de cation 1-fenil-1-butilic.

Inukai, T. J. Org. Chem., **31**, nr. 4, apr. 1966, p. 1 124—1 127.

Benzilarea uşoară a nitrililor aromatici cu alcool benzilic şi sodiu. Încălzirea unor amestecuri de fenilacetonitril cu alcool benzilic, în prezenţă de sodiu şi de cantitatea echivalentă de acetat de benzil, duce la α, β-difenilpropionitril, cu randament de 85%, grupa nitrilică fiind protejată de hidroliză. Cu excepţia α-benzil -*o*-clorfenil-acetonitrilului, care dă randamente de 39%, alţi acetonitrili aromatici (*p*-clorfenil-, naftil-, piridil-, chinolil-) se benzilează cu randamente de 54—85%.

Miyano, S. şi Abe, N. Tetrahedron Letters, nr. 14, apr. 1966, p. 1 509—1 511.

Solubilitatea în apă a parafinelor, cicloparafinelor, olefinelor, acetilenelor şi hidrocarburilor aromatice. Se măsoară solubilitatea în apă a 65 de hidrocarburi. Solubilităţile sînt măsurate la temperatura camerei utilizînd tehnica cromatografiei de gaze pentru a analiza compoziţia fazelor la echilibru. Pentru fiecare serie omologă de hidrocarburi se găseşte că logaritmul solubilităţii în apă este o funcţie liniară de volumul molar. Hidrocarburile nesaturate, cele cu structură ramificată şi cele conţinînd cicluri posedă solubilităţi sporite faţă de alcanii cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Mc Auliffe, C. J. Phys. Chem., **70**, nr. 4, apr. 1966, p. 1 267—1 275

Reacţiile radicalilor alchilici substituiţi în soluţie. III. Dehidrodimerizări asimetrice cu peroxizi de acetil şi *terţ*-butil

Schwetlick, K. şi Wolter, D. Tetrahedron, **22**, nr. 4, apr. 1966, p. 1 297—1 300.

Mecanismul halogenării olefinelor cu atom de carbon cuaternar la dubla legătură

Bodrikov, I. V. şi Smolian, Z. S. Usp. Him., **35**, nr. 5, mai 1966, p. 853—880.

Rolul în chimie al unor dizolvanţi dipolari aprotici

Madaule-Aubry, F., Bull. Soc. Chim. France, nr. 4, apr. 1966, p. 1 456—1 468.

Studiul reacţiilor de substituţie electrolitică. I. Acetoxilarea anodică

Eberson, L. şi Nyberg, K. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 8, apr. 1966, p. 1 686—1 691.

PETROCHIMIE

Produse petroliere clorurate — ca aditivi în materia primă pentru negru de fum. Introducerea de aditivi halogenaţi în materia primă măreşte randamentul şi gradul de dispersie al negrului de fum fabricat din aceasta. De asemenea, şi *p*H-ul negrului de fum se reduce. Proprietăţile de ranforsare, datorate unui astfel de negru de fum, rămîn la un nivel satisfăcător. Prin adăugarea unei fracţiuni de petrol lampant clorurate şi sulfoclorurate la un extract fenolic din motorină distilată se obţine din acest extract un randament mai mare de negru de fum. Acesta din urmă are suprafaţa specifică şi indicele de ulei apreciabil mărite. Utilizarea unor astfel de aditivi permite să se mărească resursele de materie primă de calitate bună pentru obţinerea negrului de fum de furnal.

Ghiulmisarian, T. G., Ghileazetdinov, L. P., Zavidov, V. I. şi Ajişcev, A. F. Neftepererabotka i Neftehim. Naucin. Tehn. Sb. 1966, nr. 4, p. 31—33.

Regenerarea trietilenglicolului cu ajutorul unui dizolvant secundar. Regenerarea trietilenglicolului din soluţiile de extracţie se poate realiza cu un dizolvant secundar de tipul eterului de petrol. Regimul procesului de regenerare şi consumul de dizolvant secundar trebuie stabilite după compoziţia chimică şi limitele de fierbere ale materiei prime tratate. Îndepărtarea practic completă a extractului aromatic din glicol este posibilă numai printr-o tratare în mai multe trepte a soluţiei de extract cu ajutorul dizolvantului secundar, a cărui utilizare măreşte mult eficienţa procesului. În cazul tratării în mai multe trepte nu este necesar să se mărească consumul de dizolvant secundar în comparaţie cu procesul într-o singură treaptă.

Gurevici, I. L., Jake, L. In. şi Potoţkaia, M. I. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 4, apr. 1966, p. 20—22.

Instalaţie pentru fabricarea acizilor graşi sintetici din parafine solide şi lichide

Sredin, V. V. Neftepererabotka i Neftehim. Naucin. Tehn. Sb., **nr.** 4, 1966, p. 36—41.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Peroxizi organici. După o trecere în revistă a modului de acţiune a peroxizilor organici în procesele de polimerizare, se face o analiză amănunţită a următoarelor grupe de peroxizi folosiţi în mod deosebit în materialele plastice armate: diacilperoxizii, peroxizii cetonici, peroxiesterii, peroxizii alchilici, hidroperoxizii, indicîndu-se proprietăţile şi domeniile de utilizare ale fiecăruia dintre peroxizii uzuali aparţinînd acestor grupe.

Mageli, L. O. şi. Kolczynski, R. J. Ind. Eng. Chem., **58**, nr. 3, mart. 1966, p. 25—32.

Chimismul nitrărilor aromatice. După o descriere a mecanismelor de bază în procesele de nitrare a hidrocarburilor aromatice, se analizează următorii factori care contribuie la obţinerea unor randamente optime în procesele de nitrare: temperatura, sistemul de amestecare, compoziţia fazei acide, compoziţia fazei organice şi raportul dintre faza acidă şi faza organică în reactor.
De asemenea se indică pericolele potenţiale ale nitroderivaţilor şi măsurile de siguranţă ce trebuie luate.

Lyle, F. A. Chem Eng., **73**, nr. 9, 25 apr. 1966, p. 169—172.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

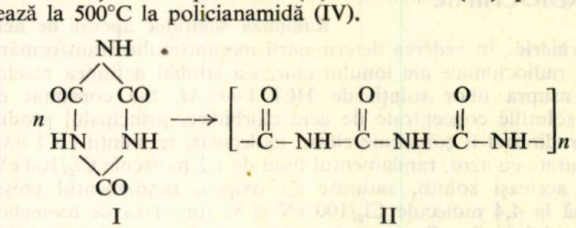
Poliesteri nesaturaţi. Proprietăţile răşinilor poliesterice nesaturate nu sînt determinate numai de compoziţia chimică a materiilor prime utilizate, ci şi de reacţiile secundare care se desfăşoară în timpul reacţiei de poliesterificare, ca: izomerizarea maleatului la fumarat, adiţia glicolului la dubla legătură a maleatului sau fumaratului, oxidarea distructivă a dublei legături, precum şi pierderea de glicol. Se face o analiză amănunţită a chimismului acestor reacţii şi a efectelor acestora asupra proprietăţilor răşinilor poliesterice rezultate.

Parker, E. Ind. Eng. Chem. Intern. Edition **58**, nr. 4, apr. 1966, p. 53—58.

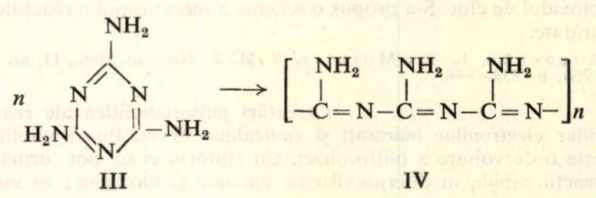
Polimerizarea monomerilor vinilici în masă la grad avansat de transformare. Se prezintă stadiul actual al teoriei şi experimentărilor în domeniul polimerizării avansate, în masă, a monomerilor vinilici: stiren, acrilaţi şi metacrilaţi, acetat de vinil, în condiţiile fotoiniţierii sau ale iniţiatorilor radicalici. Se discută în special efectul de gel, reacţiile de transfer de lanţ şi fenomenele de autoaccelerare.

Gladîşev, G. P., şi Rafikov, S. R. Usp. Him., **35**, nr. 5, mai 1966, p. 918—936.

Polimerizarea melaminei şi acidului cianuric cu deschiderea ciclului la sisteme policonjugate. În prezenţa clorurii de zinc, acidul cianuric (I) polimerizează la 300—350°C, la acid policianic (II). Melamina (III) polimerizează la 500°C la policianamidă (IV).



I II



III IV

Randamentul în polimer atinge 70% la un raport molar $ZnCl_2$/melamină de 3,0 şi la un timp de reacţie de 10 ore. La temperaturi superioare, polimerizarea decurge termic, în absenţa $ZnCl_2$.
Se descriu proprietăţile fizice (spectre de absorbţie IR, conductibilitatea electrică, spectrele de rezonanţă electronică paramagnetică) ale polimerilor obţinuţi şi se propune un mecanism ionic de formare a lor.

Pauşkin, I. M., şi Lunin, A. F. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **167**, nr. 6, apr. 1966, p. 1 346—1 348.

Modificări în structura cristalină a polipropilenei în decursul procesului de îmbătrînire termică. În timpul îmbătrînirii termice a polipropilenei au loc modificări importante în structura cristalină a acesteia. Se modifică raportul între fazele cristalină şi amorfă din material, dimensiunile microcristalelor, caracterul orientării zonelor cristaline, structurile supramoleculare. Aceste fenomene sînt cauzate de procesele de cristalizare datorate acţiunii căldurii şi a oxidări distructive produse de oxigenul din aer.

Martînov, M. A. şi Valegjanina, K. A. Visokomolekul. Soedin., **8**, nr. 3, mart. 1966, p. 376—379.

Mecanismul acţiunii antioxidanţilor. Se discută mecanismul reacţiilor produse sub acţiunea antioxidanţilor şi se deduc relaţiile care exprimă concentraţia critică, difuziunea şi volatilizarea, precum şi consumul specific de antioxidanţi. Pe baza datelor experimentale se discută teoria sinergismului. Se expun rezultatele obţinute în urma folosirii drept antioxidanţi a unei serii de substanţe (esteri ai acidului fosforic, radicali stabili etc.).

Neiman, M. B. şi Miller, V. B. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **9**, nr. 3, 1966, p. 247—261.

Influenţa substanţelor iniţiale asupra vitezei de formare a poliamidoacizilor şi asupra stabilităţii lor la hidroliză. Caracteristicile poliimidelor, obţinute prin reacţia dintre dianhidrida piromelitică şi diferite diamine, depind într-o mare măsură de structura şi masa moleculară a poliamidoacizilor, care constituie produsele intermediare ale reacţiilor. S-a stabilit că reactivitatea diferitelor diamine scade în ordinea: hexametilendiamina > decametilendiamina > 4,4′-diaminodifenilmetan > eter 4,4′-diaminodifenilic > *p*-fenilendiamina > *m*-fenilendiamina > *m*-toluilendiamina > 4,4′- diamino-3,3′- dimetildifenilmetan > 4,4′-diaminodifenilsulfona. Viteza de hidroliză a poliaminoacizilor studiaţi scade o dată cu scăderea viscozităţii specifice.

Zakoşcikov, S. A., Zubareva, G. M. şi Zolotareva, G. M. Plasticeskie Massî, nr. 4, 1966, p. 9—11.

Polimeri înalt nesaturaţi. XV. Sinteza şi unele caracteristici fizice ale poliazopoliarenelor

Terpagava, M. P., Kotlearovski, I. L. şi Andrievskaia, E. K. Izv. Akad. Nauk SSR, Ser Him., nr. 4, apr. 1966, p. 713—720.

Poliorganosiloxanii cu atomi de clor în radicalul fenilic

Molceanov, B. V., Grebenşcikova, G. V. şi Borisov, M. F. Plasticeskie Massî, nr. 4, 1966, p. 16—17.

Contribuţii la stabilitatea macromoleculei. XVI. Cationi de carbeniu în formă de complecşi polien-acid clorhidric ca produse de degradare posibile ale policlorurii de vinil

Schlimper, R. Plaste Kautschuk, **13**, nr. 4, apr. 1966, p. 196—203.

MEDICAMENTE

Agenţi anticanceroşi potenţiali. V. [1a]. Sinteze ale unor anologi ai acidului folic şi acidului pteroic derivaţi din cafeină şi teofilină [1b]. Se descriu sintezele unor analogi ai acidului folic: dietil *N*-{*p*-[(8-cafeinil)-metil]-amino benzoil} — 1(+)-glutamat şi dietil *N*-{*p*-[(8-teofilinil)-metil]-aminobenzoil) — 1(+)-glutamat, care sînt derivaţi ai purinelor naturale cafeina şi teofilina. De asemenea au fost preparaţi analogii corespunzători ai acidului pteroic: acidul *p*-[(8-cafeinil)-metil]-aminobenzoic şi esterul lui metilic, precum şi acidul *p*-[(8-teofilinil)-metil]-aminobenzoic şi esterul lui etilic.

Zimmer, H. şi Atchley, R. Arzneimittel-Forsch., **16**, nr. 3, mart. 1966, p. 541—545.

Compuşi trihalogenometilici de interes terapeutic potenţial. VI. Alcooli cu acţiune sedativă şi esterii lor. Se descrie prepararea unor alcooli $Cl_3C{-}CRR'{-}OR''$, în care R,R' sînt hidrogen, alchil, alchenil sau alchinil, iar R'' — hidrogen, $CONH_2$ etc. Se porneşte fie de la cloral, fie de la triclormetilcetone şi reactivi Grignard, randamentele realizate fiind între 30 şi 80%. Carbamaţii ($R'' = CONH_2$) s-au preparat prin reacţia alcoxizilor de sodiu sau de bromură de magneziu cu fosgen, în toluen, şi tratarea cu amoniac. Se mai descrie obţinerea succinaţilor [$R'' = OC(CH_2)_2COOR$], glicinaţilor, acetaţilor etc.

Bishop, D. C., Meacock, S. C. R. şi Williamson, W. N. J Chem. Soc. C, nr. 7, apr. 1966, p. 670—673.

Structurile cristaline ale compuşilor cu activitate antitumorală. 2-Ceto-3-etoxibutiraldehid-bis (tiosemicarbazona) şi complexul său cupric

Taylor, M. R., Gabe, E. J., Glusker, J. P., Minkin, J. A. şi Patterson, A. L. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 8, apr. 1966, p. 1 845—1 846.

COROZIUNE

Influenţa *p*H-ului mediului asupra inhibării coroziunii oţelurilor în prezenţa unor substanţe incluse în pelicule de protecţie. S-a cercetat acţiunea inhibitoare asupra coroziunii oţelurilor a acizilor: dietilfosforic, di-*n*-butilfosforic, di-(2-etilhexil) fosforic şi di-*n*-dodecilfosforic la diferite valori ale *p*H-ul mediului. Acizii s-au inclus în răşina cu care s-au acoperit plăcile de oţel studiate. Coroziunea s-a studiat la valori *p*H = 0,2; 5,2; 8,0 şi 10. S-a constatat că acidul di-*n*-dodecilfosforic poate avea utilizări practice ca inhibitor la *p*H-uri între 0 şi 7.

Chromy, L., Brodziak, R. şi Kupiec, Z. Przemysl Chem., **45**, nr. 4, apr. 1966, p. 190—192.

Pasivarea fierului în acid sulfuric concentrat. S-a cercetat prin metoda polarizării pasivarea fierului în acid sulfuric concentrat (59,5—96%). În soluţii sulfurice, la suprafaţa electrozilor de fier se formează un strat pasivizat, care conţine ioni Fe^{2+} şi un al doilea strat pasivizat, care conţine ioni Fe^{3+}. Primul strat este format din sulfat feros, a cărui solubilitate variază în funcţie de concentraţia acidului sulfuric. Astfel, la concentraţii < 86% H_2SO_4 se formează $FeSO_4.H_2O$, la concentraţii de 86% H_2SO_4 apare $FeSO_4$ + $FeSO_4.H_2O$, iar la concentraţie > 86% H_2SO_4 electrozii se acoperă cu $FeSO_4$ anhidru. Simultan cu variaţia compoziţiei sulfatului feros de la suprafaţa electrodului are loc şi variaţia intensităţii curentului de coroziune, care atinge minimele la concentraţii de 92—96% şi 75—79% H_2SO_4. În zona stratului pasivizat cu ioni Fe^{3+}, electrodul se acoperă cu o peliculă de oxizi, şi, probabil, de sulfat feric.

Toušek, J. şi Pražak, M. Collection. Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 4, apr. 1966, p. 1 429—1 438.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Reducerea spumei în detergenţi. Se descrie influenţa diferitelor materii prime asupra capacităţii de spumare (aparat Götte DIN 53902 la 80°C) şi puterii de spălare (determinarea la Mistra, lînă la 40°C, 20 min, raport 1:40; bumbac 80°C, 30 min, raport 1:40) a diverşilor detergenţi. Se discută în special efectul adăugării de alcool oleic etoxilat la circa 65% etilenoxid, la amestecuri parafine sulfonate — săpunuri în prezenţa sau absenţa de circa 2 g/l sulfat de sodiu-tripolifosfat de sodiu 1:1.

Täuber, G. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 8, apr. 1966, p. 213—218.

Filmele de săpun în flotaţie, dispersie şi lubrifiere. Se analizează rolul filmelor monomoleculare ale săpunurilor metalice, în procesele de flotaţie, dispersie şi lubrifiere. Sînt discutate pe larg mecanismele moleculare ale proceselor, precum şi modul în care intervin diverşii factori.

Pilpel, N. Chem. Rev., **66**, nr. 1, febr. 1966, p. 29—44.

LACURI ŞI VOPSELE

Stabilitatea şi proprietăţile electrice şi reologice ale suspensiilor de pigmenţi (3). Pentru caracterizarea proprietăţilor electrice ale pigmenţilor s-au efectuat cercetări electroosmotice pe suspensii de sulfat de bariu în medii organice, şi anume s-a urmărit viteza de curgere electroosmotică în diferite condiţii: în suspensii concentrate de pigmenţi, în amestecuri de dizolvanţi şi în soluţii de detergenţi. S-a con-

statat că în diferite amestecuri de lichide polare, pigmentul are un potențial electrocinetic diferit, care crește în genere cu concentrația componentei polare, fie în mod regulat, fie pînă la un maxim. Influența adaosului unui agent activ de suprafață (s-a lucrat cu naftenat de zinc și lecitină, în toluen și benzină) se manifestă în sensul că electroosmoza se modifică după o curbă caracteristică, ale căror puncte extreme depind, probabil, de raportul critic detergent/pigment.

Horkay, F., Szántó, F., Franknóy-Körös, V. și Udvarhelyi, K. Farbe Lack, **72**, nr. 5, mai 1966, p. 419—422.

Influența acizilor grași stereoizomeri și conjugați, în special a acizilor grași din ulei de ricin deshidratat, asupra proprietăților rășinilor alchidice. Proprietățile rășinilor alchidice, interesante pentru tehnica lăcuirii, depind în mare măsură de natura acizilor grași folosiți pentru modificări. Din uleiuri sicative avînd un conținut variabil de acizi grași conjugați și stereoizomeri, în special ulei de ricin deshidratat, au fost preparate rășini alchidice cu un conținut de 60% ulei, care au fost apoi studiate în ce privește autooxidarea și proprietățile periculogene. S-a constatat că în sistemele alchidice uscabile la aer, mai întîi se usucă acizii grași conjugați *trans-trans*. Dacă conținutul acestora este ridicat, atunci împiedică oxidarea celorlalți acizi grași, prin uscare la suprafață, întîrziind astfel durata totală a uscării filmului. Timpul necesar atingerii stării în care zgîrierea filmului întîmpină rezistență este funcție de conținutul total de acizi grași. Duritatea filmului determinată după 7 zile, după Sward-Rocker, este funcție de cantitatea totală de acizi grași conjugați și neconjugați din sistem.

Atherton, C. I. și Kertess, A. F. Fette. Seifen. Anstrich mittel' **68**, nr. 4, apr. 1966, p. 279—282.

Proprietățile de adsorbție și pigmentare ale bioxidului de titan cu suprafața modificată. I. Pigment rutilic, modificat cu un amestec de oxizi de aluminiu și siliciu prin procedeul umed. Modificarea bioxidului de titan cu structura rutilică prin depunerea pe suprafața acestuia a oxizilor de aluminiu, siliciu și zinc duce la o îmbunătățire considerabilă a caracteristicilor pigmentului, și anume: scade activitatea fotochimică, ridică gradul de alb și mărește stabilitatea la cretare. Depunerea pe suprafața rutilului a circa 2—3% oxizi de aluminiu și siliciu modifică radical proprietățile de adsorbție ale rutilului, imprimîndu-i caracteristicile superficiale ale oxizilor depuși.

Ermolaeva, T. A., Isirikian, A. A., Kiselev, A. V. și Uşakova, E. V. Kolloidnîi J., **28**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 380—387.

Vopsele pulverizabile pe cale electrostatică. După ce se face o prezentare a procedeelor de lăcuire electrostatice și a vopselelor adecvate acestui scop, se descriu cercetările pentru determinarea dependenței capacității de pulverizare electrostatică de anumiți parametri: constanta dielectrică, rezistența electrică specifică, tensiunea superficială. Din aceste cercetări rezultă că, pentru ca o vopsea să fie folosită cu succes într-un procedeu electrostatic, ea trebuie să prezinte o constantă dielectrică optimă și o rezistență electrică specifică corespunzătoare. Sînt discutate posibilitățile de modificare a vopselelor pentru procedee de lăcuire pe cale electrostatică (înlocuirea unui dizolvant nepolar cu un dizolvant foarte polar, folosirea unor produse auxiliare care să micșoreze rezistența electrică specifică la o valoare optimă etc.).

Friedrich, H. și Kunze, R. Plaste Kautschuk, **13**, nr, 4, apr. 1966, p. 235—241.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Cu privire la policondensarea fenolilor cu aldehida formică. În reacțiile ce au loc în procesul de policondensare a fenolilor cu aldehida formică rezultă un amestec de compuși care diferă între ei nu numai prin masa moleculară, ci și prin structura lor. Pentru a putea controla procesul de fabricație a rășinilor fenolformaldehidice și pentru a le utiliza în condiții cît mai adecvate scopului pentru care sînt destinate, trebuie cunoscute cu precizie relațiile dintre structură și proprietăți. Pentru determinarea acestor relații s-au fabricat policondensate fenolformaldehidice avînd fie o structură uniformă binecunoscută, fie caracteristici moleculare și de structură uniforme.

Kämmerer, H. Kunststoffe, **56**, nr. 3, mart. 1966, p. 154—163.

Proprietățile electrice ale rășinilor epoxidice de diferite mase moleculare. S-au cercetat proprietățile dielectrice (tg δ, ε, ρ_v) ale rășinilor epoxidice de diferite mase moleculare, obținute prin condensarea difenilpropanului cu epiclorhidrina. O dată cu creșterea masei moleculare, caracteristicile dielectrice ale rășinilor neîntărite se îmbunătățesc și curbele care exprimă variația tg $\delta = f(t)$, $\varepsilon = f(t)$ și $\rho_v = f(t)$ se deplasează spre domeniul temperaturilor mai înalte. În cazul rășinilor întărite prin adaosuri, o dată cu creșterea masei moleculare se constată o diminuare a caracteristicilor dielectrice.

Antonov, S. N., Gurman, I. M., Kovriga, V. V. și Luşceikin, G. A. Plasticeskie Massî, nr. 4, 1966, p. 38—40.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Calculul formulărilor cu mai multe componente toxice. Se descrie o metodă rapidă (sub 15 min) permițînd calculul concentrației pentru orice număr de emulgatori și componente active pentru a obține un singur concentrat lichid emulsionabil echilibrat.

Lindner, P. Farm. Chem., **129**, nr. 4, apr. 1966, p. 50—59.

Determinarea presiunilor de vapori ale unor ierbicide fenoxiacetice prin cromatografie de gaz-lichid. Folosind o tehnică de cromatografie de gaz-lichid (determinarea timpilor de retenție la diferite temperaturi și exprimarea lor ca retenții relative comparate cu standarde interne, coloane cu 5 și 20% SE — 52 și 20% SE — 30 pe chromasorb W, cu heliu ca gaz purtător), se măsoară presiunile de vapori a 24 esteri (de la C_1 la C_8) ai acizilor 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4—D) și 2,4,5-triclorfenoxiacetic (2,4,5-T), între 170 și 300°C. Extrapolarea la 25°C (temperatura de cîmp) arată că ierbicidele de tip fenoxi cu maximum 5 atomi de carbon în catena laterală pot fi clasificați ca înalt volatile, avînd tensiuni de vapori de peste $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm col. Hg la 25°C.

Jensen, D. J. și Schall, E. D. J. Agr. Food Chem., **14**, nr. 2, mart.-apr. 1966, p. 113—126.

Din domeniul insectofungicidelor organice. LXXXIX. Reacția trietilfosfitului cu amidele acidului monocloracetic. Prin reacția dintre trietilfosfit și acidul monocloracetic s-au sintetizat o serie de amide ale acidului dietoxifosfoacetic, nedescrise în literatură. Unele din substanțele noi sintetizate prezintă o activitate fiziologică față de plante și sînt acaricide de sistem.

Lomakina, V. I., Mandelbaum, I. A. și Melnikov, N. N. J. Obsc. Him., **36(98)**, nr. 3, mart. 1966, p. 447—449.

Din domeniul insectofungicidelor organice. XCII. Sinteza cloranhidridelor, amidelor și anilinelor acidului *o*-clorfenilmetilfosforic

Melnikov, N. N., Grapov, A. F. și Lebedeva, N. B. J. Obsc. Him., **36(98)**, nr. 3, mart. 1966, p. 450—453.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza prin cromatografia de gaze a amestecului de parafine și cicloparafine. S-a realizat separarea cromatografică a unui amestec de parafine și cicloparafine pe faza staționară unsoare de silicon. S-a constatat că o mărire a temperaturii are ca efect întîrzierea eluției cicloparafinelor în raport cu parafinele, aceasta permițînd delimitarea celor două serii de hidrocarburi. Procedeul este util în mod special pentru eluții la temperaturi înalte și în cazul amestecurilor complexe în care una din serie este prezentă în concentrații foarte ridicate, iar cealaltă în urme.
Metoda a fost aplicată la stabilirea compoziției unor gudroane de carbonizare a huilei la temperatură redusă.

Bricteux, J. și Duyckaerts, G. J. Chromatog., **22**, nr. 2, mai 1966, p. 221—228.

Determinarea cantitativă a formaldehidei în amestecuri complexe conținînd și alți compuși carbonilici. Lucrarea a fost executată pe un amestec conținînd compuși mono- și dicarbonilici alături de parafine și hidrocarburi policiclice, acizi cu mase moleculare înalte și scăzute, amine și alcooli. Compușii carbonilici au fost transformați prin tratare cu 2,4-dinitrofenilhidrazona în derivații corespunzători și izolați din amestec, apoi separați în indivizi prin cromatografie de gaze.

În acest mod a putut fi analizată formaldehida în cantităţi foarte mici (0,05% sau mai puţin).

Leonard, R. E. şi Kiefer, J. E. J. Gas Chromatog., 4, nr. 4, apr. 1966, p. 142—143.

Dependenţa de concentraţie a curbelor de eluţie în cromatografia de gaze neideală. Pentru cazul unei eluţii în cromatografia de gaze a unei singure benzi de solut, de volum şi concentraţie definite la intrarea în coloană, s-a stabilit o expresie pentru curba de eluţie, care ţine seamă de neidealitatea, neliniaritatea şi efectele de sorbţie. S-au stabilit condiţiile pentru care această expresie este valabilă. Teoria elaborată a fost verificată experimental, rezultatele obţinute uşurînd cercetările unui număr important de probleme de cromatografie. Astfel, se arată că pentru explicarea asimetriei vîrfurilor cromatografice trebuie să se ţină seamă de efectele de sorbţie şi de neliniaritate. Sînt discutate şi alte aplicaţii ale acestei teorii.

Haarhoff, P. C. şi Van der Linde, H. J. Anal. Chem. (London), 38, nr. 4, apr. 1966, p. 573—582.

Asupra aplicării detectoarelor termoionice sensibile la halogeni în cromatografia de gaz. Cu un detector termoionic sensibil la halogeni, pus la punct în mod special pentru cromatografia în fază gazoasă, s-a putut pune în evidenţă pînă la 10^{-9}g halogeni. Anodul emiţător de ioni este format dintr-un filament de Pt/Ir activat cu compuşi alcalini. Emisia ionică a catodului creşte puternic în prezenţa chiar şi a cantităţilor minime de substanţe halogenante în volumul gazos. Sînt examinate modificările curbei zero pentru dizolvant, avantajele şi dezavantajele precombustiei, ca şi influenţa acesteia din urmă asupra sensibilităţii şi selectivităţii indicatorului.

Cremer, E., Moesta, H. şi Hoblik, K. Chem. Ing. Tech., 38, nr. 5, mai 1966, p. 580—583.

Analiza amestecurilor de fluor- şi clorderivaţi ai etanului şi etilenei pe cromatograful de laborator HL-3. Se descrie analiza unor amestecuri conţinînd fluorură de vinil, fluoracetilenă, 1,1-difluoretan, clorură de vinil şi 1,1-fluorcloretan, pe cromatograful de laborator HL-3, cu detector de conductibilitate termică. Se foloseşte drept gaz purtător heliul, ca sorbant dibutilftalat 25% pe cărămidă NIZ-600. Condiţiile optime sînt coloana de 2 m, cu diametrul de 6 mm, temperatura 100°C, viteza gazului 2,5 l/h la 1,6 kg/cm^2.

Martur, V. G., Antipova, S. A. şi Kozlova, V. S. Ukr. Him. J., 32, nr. 4, apr. 1966, p. 391—392.

Determinarea unor cantităţi mici de agenţi tensioactivi neionici în apă şi ape reziduale. Se descriu metodele de dozare a cantităţilor mici de agenţi tensioactivi în ape şi ape reziduale: determinarea extincţiei soluţiilor de complecşi cu tiocianatul de cobalt ai etoxilaţilor sau a unui constituent al complexului izolat în prealabil (complex de molibden, wolfram, bismut, cobalt), determinarea turbidităţii produse de etoxilaţi cu reactivi de precipitare (reactiv Nayers), determinarea volumului sedimentului la centrifugarea precipitatului aglomerat de etoxilat insolubil (cu iodobismutat), cromatografia în strat subţire şi extincţia culorii diclorfluoresceinei. Metodele bazate pe dozarea grupei hidrofobe folosesc spectrometria în ultraviolet.

Heinerth, E. Tenside, 3, nr. 4, apr. 1966, p. 1—5.

Determinarea spectrofotometrică a fierului (III) cu albastru de metiltimol. Pentru stabilirea condiţiilor optime de determinare a unor cantităţi mici de fier, s-a studiat, pe cale spectrofotometrică, reacţia dintre Fe(III) şi albastrul de metiltimol. În funcţie de aciditatea mediului, între aceste două substanţe se formează doi complecşi. Cînd aciditatea este menţinută constantă la 0,02 *n* în raport cu acidul percloric, rezultă un complex 1:1, care are un maxim de absorţie la 580 mμ. La *p*H 4,5—5,5 se formează între fier şi reactiv un complex 1:2, care are absorbanţa maximă la 520 mμ. Coeficienţii de extracţie molari aparenţi ai acestor doi complecşi la maximul lor de absorbţie sînt: 15 000 (la $HClO_4$ 0,08 *M*), respectiv 14 000 (la *p*H = 5). Sensibilitatea reacţiilor este 0,004 μg Fe(III)/cm^2 la 580 mμ şi, respectiv, 0,005 μg Fe (III)/cm^2 la 520 mμ.
A fost studiată şi influenţa a 25 cationi străini prezenţi în soluţia ce conţine Fe(III).

Tonosaki, K. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, nr. 3, mart. 1966, p. 425—428.

Determinarea spectrofotometrică a hexaclorciclopentadienei în clordan tehnic. Hexaclorciclopentadiena prezintă o puternică absorbţie în ultraviolet la 324 mμ, pe care nu o prezintă clordanul tehnic. Intensitatea acestei absorbţii este o măsură cantitativă a conţinutului în hexaclorciclopentadienă. Se descriu două metode recomandate de dozare, prima cu precizie suficientă (deviere-standard 0,08 %, eroare sistematică + 0,32%), a doua mai precisă (eroare sistematică — 0,035%, deviere-standard 0,08%), dar mai laborioasă.

Malina, M. J. Assoc. Offic. Analyt. Chem., 49, nr. 2, apr. 1966, p. 254—257.

Determinarea microcantităţilor de arsen în siliciul metalic şi în bioxidul de siliciu de înaltă puritate. Metoda de dozare a microcantităţilor de arsen din siliciul metalic şi din bioxidul de siliciu de înaltă puritate se bazează pe reducerea electrochimică, în mediu alcalin, a arsenului pînă la hidrogen arseniat. Determinarea se efectuează într-o celulă de electroliză din teflon, cu electrozi din platină. Metoda permite determinarea unor cantităţi de arsen de ordinul 2.10^{-7}%; durata analizei este de 1,5 ore.

Righin, V. I. şi Melnicenko, N. N. Zavodsk. Lab., 32, nr. 4, apr. 1966, p. 394—395.

O nouă tehnică de electroliză: electrodul cu convecţie termică. Aplicaţii la metodele de analiză electrochimică. A fost pusă la punct o nouă tehnică de electroliză, în care convecţia mecanică folosită în metodele electroanalitice uzuale este înlocuită prin convecţia termică realizată prin producerea unui gradient de temperatură între un electrod fix şi o soluţie iniţial imobilă. Convecţia termică se realizează prin încălzirea electrodului produsă prin efect Joule, care permite o bună reproductibilitate a rezultatelor şi conferă o mare stabilitate curentului de electroliză. Studiul este exemplificat printr-o serie de determinări electroanalitice.

Ducret, L. şi Cornet, C. J. Electroanal., 11, nr. 5, mai 1966, p. 317—339.

Asupra unei noi metode pentru determinarea ionilor de cianură pe scară macro şi micro. Pe baza observaţiei că nitrilul acidului glicolic format din reacţia între o cianură şi aldehida formică hidrolizează cu uşurinţă în soluţie alcalină şi la temperatura de fierbere, amoniacul rezultat prin hidroliză putînd fi separat şi măsurat, s-a elaborat o metodă pentru determinarea cianurilor. După această metodă, soluţia alcalină de cianură este tratată cu aldehidă formică şi amoniacul separat printr-o distilare lipsită de bule este absorbit în apă şi titrat cu o soluţie de acid clorhidric folosind ca indicator roşu de metil, respectiv un amestec de roşu de metil — albastru de metilen. Rezultatele obţinute cu această metodă sînt în bună concordanţă cu cele obţinute cu metoda Liebig-Deniges sau cu metoda Schulek.

Maroş, L. şi Szebeni, Sz. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 48, (1), 1966, p. 11—16.

Determinarea urmelor de clor şi sulf în monomeri şi polimeri. Metoda de determinare a urmelor de clor şi sulf în monomeri (acetat de vinil, stiren, α-metilstiren, viniltoluen, esterii acidului acrilic sau metacrilic) şi în polimeri (polistiren, acetat de polivinil, polietilenă) se bazează pe descompunerea termică a monomerului sau polimerului respectiv, urmată de arderea produselor rezultate într-un tub de cuarţ în oxigen, la 900—1 000°C. Produsele arderii sînt absorbite într-o soluţie alcalină de apă oxigenată. Clorul se determină potenţiometric, pînă la un conţinut de 1.10^{-6}% prin titrare cu azotat de argint în mediu de acid acetic glacial, iar sulful, pînă la un conţinut de 5.10^{-6}, se dozează conductometric cu ajutorul azotatului de bariu în mediu alcoolic.

Gurvik, D. B., Balandina, V. A., Paikina, L. M., Iurievskaia, I. M., şi Noskova, M. P. Zavodsk. Lab., 32, nr. 4, apr. 1966, p. 409—410.

Determinarea spectrofotometrică a zincului cu rodamina B

Slovák, Z. şi Přibyl, M. Collection. Czechoslov. Chem. Commun., 31, nr. 4, apr. 1966, p. 1 742—1 751.

Microdozarea enzimatică a aminoacizilor bazici. I. Măsurători conductometrice ale unor cantităţi mici de bioxid de carbon

Beyermann, K. şi Knoll, E. Z. Anal. Chem., 219, nr. 1, apr. 1966, p. 13—22.

Informaţii economice

În U.R.S.S. se construieşte o instalaţie pentru fabricarea fibrelor poliesterice, cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, cu ajutorul unui grup de firme engleze.

★

India importă din Uniunea Sovietică 14 000 t clorură de potasiu şi 11 500 t uree, conform unui contract recent încheiat.

★

Producţia globală a industriei chimice poloneze a crescut cu 16,5% în anul 1965, în comparaţie cu anul 1964. Producţia globală a întregii industrii din R. P. Polonă a crescut în 1965 cu 9,1%. În comparaţie cu prevederile planului pe anul 1965 pentru industria chimică, acestea au fost depăşite cu 2%. Dinamica producţiei principalelor produse chimice în anii 1964—1965 este prezentată în tabela 1.

În cursul acestui an se prevede o creştere a producţiei industriei chimice poloneze de circa 10%, iar în cursul anului 1967 o creştere de 12%. Printre produsele chimice care vor cunoaşte o creştere importantă de producţie figurează îngrăşămintele cu azot, cu un nivel de producţie de 630 000 t în 1967, nivel care reprezintă o creştere de 59,5% în raport cu anul 1965, şi materialele plastice, pentru care se prevede o producţie de 206 000 t/an în anul 1967, ceea ce reprezintă o creştere cu circa 74% faţă de anul 1965. Producţia de acid sulfuric se prevede să atingă în anul 1967 1 240 000 t, reprezentînd o creştere de 16,8%, cea de îngrăşăminte cu fosfor 390 000 t P_2O_5, ceea ce reprezintă o creştere de 13%, iar producţia de fibre chimice 116 000 t, reprezentînd o creştere de circa 11,5% în comparaţie cu anul 1965.

În perioada 1966—1967 se preconizează realizarea a circa 500 noi produse chimice, printre care figurează noi sortimente în industria fibrelor sintetice, a lacurilor şi vopselelor, a produselor cosmetice, a medicamentelor etc.

Pînă în anul 1970, industria chimică poloneză îşi va dubla volumul producţiei faţă de anul 1965. Pentru realizarea acestui obiectiv, în perioada 1966—1970 se vor construi în R. P. Polonă 140 noi instalaţii chimice. Prin dezvoltarea industriei chimice la nivelul prevăzut, necesarul de produse chimice al R. P. Polone la nivelul anului 1970 va fi acoperit în cea mai mare parte din producţia proprie, pentru unele sortimente creîndu-se şi disponibilităţi de export.

Tabela 1

	1964 mii t	1965 mii t	% creştere 1965/1964
Acid sulfuric (100%)	1 004	1 062	+ 5,8
Sulf elementar	294,6	480,9	+46,3
Sodă calcinată	596,1	614,0	+ 3,0
Sodă caustică	214,4	223,7	+ 4,3
Îngrăşăminte cu azot (N)	359,4	394,5	+ 9,8
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	315,7	344,8	+ 9,2
Fenol	27	28,3	+ 4,8
Clor	89,7	96,5	+ 7,6
Fibre chimice total	95,3	103,9	+ 9,0
din care: fibre sintetice	13,5	21,6	+60,0
Materiale plastice	107,8	118,2	+ 9,7

★

Cerinţele crescînde de amoniac pentru îngrăşăminte au determinat necesitatea unor linii tehnologice de capacităţi cît mai mari. Un studiu tehnico-economic recent privind fabricarea amoniacului în S.U.A. pornind de la gaze naturale duce la următoarele concluzii:

— instalaţiile cu capacităţi de producţie zilnică de 200, 300 şi 400 sht utilizează compresoare reciproce, în timp ce pentru capacităţi zilnice de 600, 1 000 şi 1 500 sht se folosesc compresoare centrifuge acţionate de turbine cu abur. Volumul investiţiilor pentru o instalaţie este de 4,3 mil. $ pentru 200 sht/zi; 5,5 mil. $ pentru 300 sht/zi şi 6,5 mil. $ pentru 400 sht/zi. În cazul utilizării de compresoare centrifuge, volumul investiţiilor este estimat la 8,5 mil. $ pentru o linie tehnologică de 600 sht/zi, 12,3 mil. $ pentru o linie de 1 000 sht/ zi şi 15,75 mil. $ pentru o linie de 1 500 sht/zi.

În ceea ce priveşte consumul de gaze naturale, acesta este cu circa 8% mai mare, în cazul folosirii compresoarelor centrifuge. În schimb, consumul de energie /sh-tonă de amoniac scade de la 625 la 30 kWh, fapt care duce la un cost total de materii prime şi utilităţi pe sh-tonă de amoniac de 11,51 $, în cazul compresoarelor reciproce, faţă de 7,81 pînă la 7,65 $ — în funcţie de capacitate — în cazul compresoarelor centrifuge.

Apreciind cheltuielile de întreţinere la 3% din valoarea investiţiei şi amortizarea la 10% din valoarea investiţiei, iar manopera directă pe instalaţie — patru oameni — indiferent de capacitatea de producţie, se ajunge la un preţ de cost total de 27,80 $/sht la instalaţia de 200 sht/zi, 24,79 $/sht la instalaţia de 300 sht/zi şi, respectiv, 22,84 $/sht la instalaţia de 400 sht/zi. Preţul de cost, în cazul instalaţiilor care folosesc compresoare centrifuge acţionate de turbine cu abur este de 17,51 $/sht pentru instalaţia de 600 sht/zi, respectiv 15,90 $/sht pentru instalaţia de 1 000 sht/zi şi 14,53 $/sht pentru instalaţia de 1 500 sht/zi.

Atît investiţia specifică, cît şi preţul de cost al amoniacului rezultat pe instalaţii mari folosind compresoare centrifuge duc la concluzia avantajelor pe care aceste instalaţii noi le prezintă. Aceste avantaje au determinat introducerea compresoarelor centrifuge şi în sinteza metanolului.

În prezent, din acelaşi studiu rezultă că, în cazul instalaţiilor de metanol, utilizarea unor astfel de compresoare este raţională la capacităţi zilnice de peste 600 pînă la 750 t, în funcţie de condiţiile de lucru.

În prezent, utilizarea compresoarelor centrifuge la instalaţii de metanol de 750—1 000 t/zi este evident avantajoasă.

Din acelaşi studiu rezultă că în viitorul apropiat vechile instalaţii de amoniac de capacităţi mici, funcţionînd cu compresoare cu piston, vor fi puse în situaţia de a nu mai putea rezista concurenţei noilor instalaţii, pe măsura extinderii acestora.

★

Un studiu recent cu privire la influenţa presiunii de oxidare parţială asupra preţului de cost al amoniacului, efectuat în Olanda, duce la concluzia că folosirea unor presiuni de oxidare parţială mai mari de 40 at nu influenţează în mod deosebit preţul de cost al amoniacului, calculul fiind făcut folosind ca materie primă păcura, iar capacitatea de producţie aleasă pentru analiză este de 600 t/zi amoniac.

Este de remarcat că în ultimul deceniu se manifestă o tendinţă de creştere a presiunilor de lucru în obţinerea gazului de sinteză. Astfel, în această perioadă presiunea de lucru la reformarea metanului cu ajutorul vaporilor de apă a crescut de la 5 la 20 at, iar presiunea de lucru, la oxidarea parţială a fracţiunilor petroliere, a crescut de la cea atmosferică la 20—45 at.

★

În R. F. Germană, aproximativ a zecea parte din producția industriei chimice exprimată valoric este absorbită de agricultură. O pondere importantă din această valoare o reprezintă îngrășămintele chimice, care au atins în anul 1964—1965 un consum mediu pe hectar de 55,5 kg N, 57,7 kg P_2O_5 și 83,8 kg K_2O. În comparație cu perioada antebelică, acest consum reprezintă o creștere de 80% la îngrășămintele azotoase, 24% la cele fosfatice și 23% la cele potasice. O pondere valorică din ce în ce mai importantă o reprezintă, de asemenea, insecticidele, în care primul loc îl ocupă DDT și esterii acidului fosforic. Consumul de antidăunători a crescut în perioada 1958—1966 de peste nouă ori.

O altă grupă de produse destinate agriculturii o constituie medicamentele de uz veterinar, precum și producția de biostimulatori pentru creșterea păsărilor și animalelor. După unele estimări, din producția mondială de biostimulatori, apreciată la 1,8 miliarde mărci, producția de biostimulatori din R. F. Germană atinge 100 mil. mărci. Din această grupă fac parte antibiotice, vitamine, aminoacizi, coccidiostatice, antihelmintice etc. În amestecul de furaje combinate, în afara acestor produse, se introduce uree pînă la 2%, precum și fermenți și antioxidanți. Industria chimică mai livrează întreprinderilor producătoare de biostimulatori și de furaje combinate circa 220 000 t/an săruri minerale, conținînd în principal fosfor, calciu, sodiu și magneziu. Majoritatea sărurilor minerale folosite sînt fosfați.

★

În India se construiesc noi unități pentru fabricarea îngrășămintelor minerale. Astfel, la Kanpur se construiește o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, care va fi prelucrat integral într-o instalație de uree cu o capacitate de producție de 450 000 t/an. La sfîrșitul acestui an va fi pusă în funcțiune la Gorakhpur o instalație pentru fabricarea ureii, cu o capacitate de producție de 180 000 t/an. În perioada 1966—1970, în R.S.F. Iugoslavia se vor aloca, pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice, 200 miliarde dinari, ceea ce reprezintă circa 45% din totalul investițiilor alocate industriei chimice. În cadrul actualului plan cincinal se prevede extinderea uzinelor de îngrășăminte fosfatice de la Prahovo și Pancevo, precum și construirea a două noi uzine de îngrășăminte azotoase. Prin punerea în funcțiune a acestor noi uzine a căror capacitate de producție-marfă va atinge 2 mil. t, producția de îngrășăminte se va dubla. Pînă în anul 1978 se prevede creșterea capacității producției de îngrășăminte chimice cu încă 1 mil. t.

★

Producția industriei chimice iugoslave, în anul 1965, a cunoscut o creștere de 20,5%, în timp ce indicele mediu de creștere a producției întregii industrii a atins 12,8%. Dezvoltarea cu precădere a industriei chimice se menține și în cincinalul 1966—1970, în care indicele mediu anual de creștere este prevăzut a atinge 13%, față de 10% cît este indicele mediu anual de creștere a întregii industrii.

În 1965, în R.S.F. Iugoslavia s-au produs 435 400 t acid sulfuric, 92 600 t sodă calcinată, 87 700 t sodă caustică, 246 700 t acid azotic, 1 262 100 t îngrășăminte minerale, 105 300 t carbid, 9 500 t policlorură de vinil, 22 200 fibre chimice, 47 000 t detergenți cu 15% substanță activă, 566 t mercur și 60 000 t feroaliaje.

★

În R.P. Ungară, în actualul plan cincinal, investițiile acordate industriei chimice ating 33 miliarde forinți, ceea ce reprezintă o valoare dublă celei acordate în perioada 1961—1965. Printre sortimentele a căror dinamică de producție va crește rapid în cursul actualului plan cincinal figurează materialele plastice, la care producția va crește de la 19 000 t în 1965 la 96 000 t în 1970, și fibrele chimice, a căror producție va crește de la 6 600 t în 1965 la 23 600 t în 1970. Producția de îngrășăminte se va dubla în cursul acestui cincinal. În cursul anului 1966, printre noile instalații care vor fi puse în funcțiune figurează Uzina de azot de la Pet, o uzină petrochimică, precum și o fabrică de policlorură de vinil din cadrul Combinatului chimic de la Borsod.

★

În S.U.A. se va construi o uzină de acid sulfuric cu o capacitate de producție zilnică de 2 000 t. Noua uzină va funcționa sub o presiune dublă în comparație cu presiunea folosită în prezent în instalațiile existente cu capacități de 1 000—1 500 t/zi. Suprapresiunea se va realiza cu ajutorul unui ventilator special polietajat. Instalația de absorbție este, de asemenea, de o construcție specială, determinată de presiunea de regim a întregii instalații. Realizarea unei instalații de acid sulfuric de o asemenea capacitate implică un înalt grad de automatizare.

★

Din producția totală de polietilenă a Japoniei în anul 1965, de 698 000 t, circa 397 000 t au fost consumate la fabricarea polietilenei. Un alt consumator important de etilenă (124 000 t) a fost acetaldehida. Locul al treilea printre consumatorii de etilenă este ocupat de oxidul de etilenă (78 000 t), urmat de stiren (54 000t), dicloretan (35 000t) și etanol (10 000 t). Pentru anul 1969 se estimează o creștere a consumului de etilenă la 1 556 000 t, din care numai pentru fabricarea polietilenei vor fi necesare 909 000 t. Al doilea consumator important de polietilenă, la nivelul anului 1969, se prevede a fi acetaldehida care va prelua circa 200 000 t, oxidul de etilenă și dicloretanul urmînd a prelua fiecare cîte aproximativ 130 000 t. Stirenul va ocupa locul al cincilea, cu un consum de circa 100 000 t, urmat de alcoolul etilic cu un consum de circa 14 000 t/an.

★

Uniunea Sovietică livrează R. P. Ungare o instalație pentru obținerea etilenei cu o capacitate de producție de 25 000 t/an, ce se montează în cadrul complexului de la Tisapalkonia. Instalația va fi pusă în funcțiune în anul 1966. ca materie primă va fi utilizat gazul natural. Etilena rezultată va fi utilizată la fabricarea polietilenei într-o instalație cu o capacitate de producție de 24 000 t, care va fi livrată de un grup de firme engleze și care va fi pusă în funcțiune pînă în anul 1969.

★

În cadrul complexului petrochimic de la Schwedt din R. D. Germană s-a construit o instalație pentru fabricarea amoniacului cu o capacitate de producție de 170 000 t/an, destinată fabricării a 500 000 t/an azotat de calciu și amoniu. Instalația de amoniac este livrată de un grup de firme engleze.

★

Investițiile acordate industriei chimice din R. S. Cehoslovacă au reprezentat 15% din totalul investițiilor industriale. În cursul actualului cincinal, investițiile acordate industriei chimice vor reprezenta 19% din totalul investițiilor pentru industrie. În curînd va fi pusă în funcțiune la Bratislava o instalație de piroliză, care va produce 60 000 t/an etilenă și 35 000 t/an propilenă, construită de un grup de firme engleze, o instalație de 25 000 t/an etilenoxid construită cu ajutorul unor firme italiene, precum și o instalație de 20 000 t/an etilenglicol. În anii care urmează se prevede fabricarea de *p*-xilen, dimetiltereftalat și *i*-propanol.

Lîngă Sala, s-a construit o instalație de amoniac din gaze naturale prin procedeul Montecatini, precum și o instalație pentru prelucrarea amoniacului la acid azotic, azotat de amoniu și uree. De asemeni s-a construit o instalație pentru fabricarea acetilenei, destinată cauciucului cloroprenic, acetaldehidei, acidului acetic și acetatului de vinil.

În cursul cincinalului se prevăd, de asemenea, instalații pentru fabricarea butadienei, a sulfurii de carbon, a epiclorhidrinei și a bisfenolului.

★

O firmă suedeză a achiziționat recent din Uniunea Sovietică licența și tehnologia fabricării apei oxigenate după un procedeu sovietic care folosește antrachinona. Instalația se va construi la Bohus în Suedia și va fi pusă în funcțiune la sfîrșitul anului 1967.

★

În R. D. Germană s-a construit un centru de cercetări pentru fibre sintetice care cuprinde, în afară de laboratoare și stații experimentale de filare, țesătorie tricotaje etc. pentru a putea încerca posibilitățile de utilizare a fibrelor sintetice în toate ramurile industriei textile.

★

În R.F.S. Iugoslavia se construiește cu ajutorul unor firme vestgermane o instelație pentru fabricarea aminelor alifatice cu o capacitate de producție de 1 500 t/an. Instalația va fi pusă în funcțiune în anul 1967.

★

La Schwarzheide în R. D. Germană se construiește, cu ajutorul unor firme engleze, o instalație pentru fabricarea ierbicidelor, care cuprinde: o secție pentru clorurarea fenolului, crezolilor și a acidului propionic, o instalație pentru fabricarea V-butirolactonei, o instalație pentru fabricarea de ierbicide și o instalație pentru condiționarea acestora.

Cărți noi

LUPU, AL. și BOSICĂ, S.:

Fibre sintetice

Editura tehnică, București, 1966, 498 p., 378 fig., 148 tabele

Lucrarea constituie o prezentare a domeniului producției fibrelor sintetice. Ea tratează chimia și tehnologia acestora, începînd cu materia primă și terminînd cu obținerea firelor și fibrelor finite pe care industria chimică le livrează industriei textile.

Autorii au considerat utilă delimitarea și tratarea diferențiată a tematicii, acordînd prioritate problemelor legate direct de fabricarea fibrelor sintetice. Astfel, în lucrare s-a pus accent pe problemele teoretice și tehnologice privind sinteza polimerilor filabili, și, în special, procesele de transformare a polimerilor filabili în fire și fibre. Se dezvoltă în mod deosebit condiționarea textilă a acestora, precum și caracteristicile fibrelor sintetice, în funcție de structura polimerilor filabili și a filamentelor. Sinteza monomerilor este tratată sumar, numai în scopul de a da cititorului o imagine asupra materiilor prime necesare și a variantelor tehnologice posibile, fără o descriere detaliată a fabricației.

Expunerea materialului este organizată în două părți distincte subdivizate în nouă capitole. În prima parte, care cuprinde trei capitole, se expun aspectele teoretice, tehnologice și aparative generale. În partea a doua, care cuprinde șase capitole, se expune fabricarea unor tipuri de fibre sintetice, eterocatenare și carbocatenare. În cadrul fiecărei categorii tratarea se face în ordinea importanței practice a fibrelor.

Spațiul acordat tratării diferitelor tipuri de fibre sintetice a fost stabilit în funcție de importanța lor economică. Astfel se explică spațiul mai larg acordat fibrelor poliesterice și poliacrilonitrilice. Sînt, de asemenea, tratate fibrele poliuretanice, inclusiv cele elastomere tip Spandex, fibrele polietilenice, polipropilenice, polivinilalcoolice, polivinilice, politetrafluoretilenice etc.

Lucrarea este bogat ilustrată cu figuri reprezentînd scheme tehnologice, diverse aparate mai importante, diagrame, precum și fotografii uzinale realizate în principal în instalațiile de fibre sintetice din România. De asemenea, cuprinde aproape 1 000 trimiteri bibliografice, bine alese și clasate pînă la începutul anului 1965.

Cartea se adresează inginerilor și tehnicienilor din industria de fibre chimice, celor din institutele de cercetare și proiectare, precum și specialiștilor din industria prelucrătoare textilă. Ea poate constitui un material documentar valoros și pentru studenții de la facultățile de chimie industrială, chimie și textile.

DUMITRESCU, ST., MARINOIU, V. și TERTIȘCO, M.:

Automatizarea instalațiilor petroliere din rafinării

Editura didactică și pedagogică, București, 1965, 448 p., 410 fig., 25 tabele, format 250 × 175 mm

Existența unor procese similare în industriile chimice și în industria prelucrătoare de țiței duce la o suprapunere totală a problemelor de automatizare în multiple procese și instalații. De aceea, lucrarea consacrată automatizării instalațiilor petroliere corespunde și unor probleme ridicate în diverse instalații din industria chimică. Ca atare, ea vine și în ajutorul tehnologilor și proiectanților din industria chimică, în vederea completării cunoștințelor lor în această direcție.

După ce sînt prezentate elementele și dispozitivele constituente ale instalațiilor de automatizare, sînt indicate aspecte ale automatizării proceselor calorice, ale proceselor de separare, reactoarelor etc. Materialul este expus la un nivel superior, insistîndu-se asupra tratării matematice a problemelor, descrierile de aparatură fiind limitate la principiile de funcționare. S-a renunțat la detaliile constructive ale fiecărui aparat, ținînd seamă că construirea, repararea și întreținerea acestora nu intră în obiectivele autorilor ci fac obiectul unor cărți recent editate la noi.

Sînt expuse numeroase tipuri de traductoare, subliniindu-se avantajele fiecăruia și dîndu-se relațiile matematice pentru calcularea parametrului de măsurat sau stabilirea datelor fundamentale ale aparaturii. Printre tipurile de traductoare se disting cele mai moderne tipuri pentru măsurarea temperaturii, presiunii, nivelului și debitului, densității și viscozității fluidelor. Față de alte lucrări recent apărute, s-a dat o dezvoltare mare traductoarelor pentru analiza chimică a amestecurilor de gaze, ceea ce este deosebit de util.

Elementele adoptoare cuprind amplificatoarele și convertoarele. Dintre primele se disting modulatoarele capacitative și detectoarele sensibile la fază, iar dintre convertoarele analogice și cele digitale sînt prezentate cele mai reprezentative. De asemenea, sînt arătate dispozitivele folosite pentru măsură și control automat, subliniindu-se punțile automate și potențiometrele electronice automate. Principiile de funcționare a diverselor mecanisme de ecuație sînt subliniate prin diagramele care reprezintă caracteristicile statice ale diverselor sisteme. Pe baza caracteristicilor organelor de reglare și a condițiilor de funcționare a acestora se dau indicații pentru alegerea și dimensionarea corespunzătoare a organelor de reglare.

O atenție deosebită s-a dat dispozitivelor de conducere automată. Sînt arătate operațiile matematice realizate cu diferite tipuri de elemente analogice-integratoare, derivative, proporțional-derivative, precum și blocurile de reglare realizate din aceste elemente operaționale, cu exemplificare blocurile de reglare SRUP. Calculatoarele analogice, care și-au găsit o largă răspîndire în automatizarea proceselor, sînt studiate în mod special, deducîndu-se ecuațiile calculatoarelor în diverse cazuri. Cu toate că dezvoltarea matematică a acestora, ca și a calculatoarelor digitale, ocupă capitole mari, alături de elementele de logică matematică, aspectele aplicative ale acestora nu au fost omise, găsindu-se multe exemple practice legate de conducerea proceselor tehnologice.

Pe baza bogatului material expus se studiază automatizarea diferitelor procese fundamentale. În cadrul proceselor calorice se analizează automatizarea schimbătoarelor de căldură, a evaporatoarelor și în mod special a cuptoarelor tubulare, foarte des întîlnite în industrie.

Coloanele de distilare fracționată, ca obiect de automatizare, sînt foarte atent studiate, ca și dinamica procesului de fracționare. Aici sînt incluse reglările automate, folosind drept analizor de calitate cromatografe și spectrometre. Coloanele de absorbție și desorbție, ca și extractoarele, sînt alte utilaje industriale, a căror automatizare este bine expusă. Cu aceeași grijă autorii se ocupă de diverse reactoare catalitice sau de automatizarea funcționării pompelor etc.

În final, trebuie remarcate condițiile excelente în care a fost editată lucrarea. Cartea este deosebit de utilă cadrelor tehnice cu pregătire superioară din industria noastră chimică.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionées publient les résumées des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA, 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

ABONAŢI-VĂ LA:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20, în contul de virament nr. 0136402-17, Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala 30 Decembrie

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL ESTE:

REVISTA DE CHIMIE
LEI 160 (apariţie lunară)

CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
LEI 160 (apariţie lunară)

MATERIALE PLASTICE
LEI 150 (şase apariţii)

Do not forget to renew your subscription to this periodical for 1967. This can be achieved by writting directly to **CARTIMEX — P. O. B. 134—135, Bucharest — Romania,** or through the following firms, which will assure you a prompt delivery:

ALBANIA
— Ndermarja Shtetnore e Botimeve, Tirana

P. R. BULGARIA
— Raznoiznos, 1, rue Tzar Assen — Sofia

S. R. CZECHOSLOVAKIA
— Artia Ve Smeckach 30 — Praha I

P. D. R. COREA
Chulphanmul Phenian

P. R. CHINA
— Waiwen Shudian POB 88 — Peking

CUBA
— Cubartimpex Calle Ermota 48 San Pedro — Habana

D. R. GERMANY
— Deutscher Buch-Exp. u. Import Leninstrasse 16, Leipzig 701

P. R. MONGOLE
— Mongolgosknigotorg Ulan Bator

SFR YUGOSLAVIA
— Jugoslovenska Knjiga Terajize 27 — Belgrad
— Forum 1 Vojvode Misica — Novisad
— Prosveta Terazije 16/1 — Belgrad

P. R. POLAND
— Ruch ul. Wilcza 46 — Warszawa

P. R. HUNGARY
— Kultura P.O.B. 149 — Budapest 62

U.S.S.R.
— Mejdunarodnaia Kniga Moscow — G — 200

D. R. VIETNAM
— So Xunt Nhap Khap Sach Bao Hai Ba Trung 32 — Hanoi

ENGLAND
— Collet's Holdings Ltd. Denington Industrial Estate Wellingborough, Northants

AUSTRIA
— Globus Buchvertreieb Salzgries 16 — Wien XX

BELGIUM
— Du Monde Entier 5, Place St. Jean — Bruxelles

FRANCE
— Messageries de la Presse Parisienne 111, Rue Réaumur — Paris 2

SWITZERLAND
— Pinkus & Cie. Froschaugasse 7 — Zürich

FINLAND
— Akateminen Kirjakauppa P.O.B. 128 — Helsinki

ISRAEL
— Haiflepac Ltd. 11 Arlosoroff Street — Haifa
— Lepac 15 Rambam Street — Tel-Aviv

ITALY
— So. Co. Lib. Ri Export-Import Piazza Margana 33 — Roma

JAPAN
— Nauka Ltd. 2 Kanda Zimbocho 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo

HOLLAND
— Meulenhoff Beulingstraat 2 — Amsterdam

F. R. GERMANY
— Kubon & Sagner P.O.B. 68 — München 34
— W.E. Saarbach P.O.B. 1510 — 6, Köln

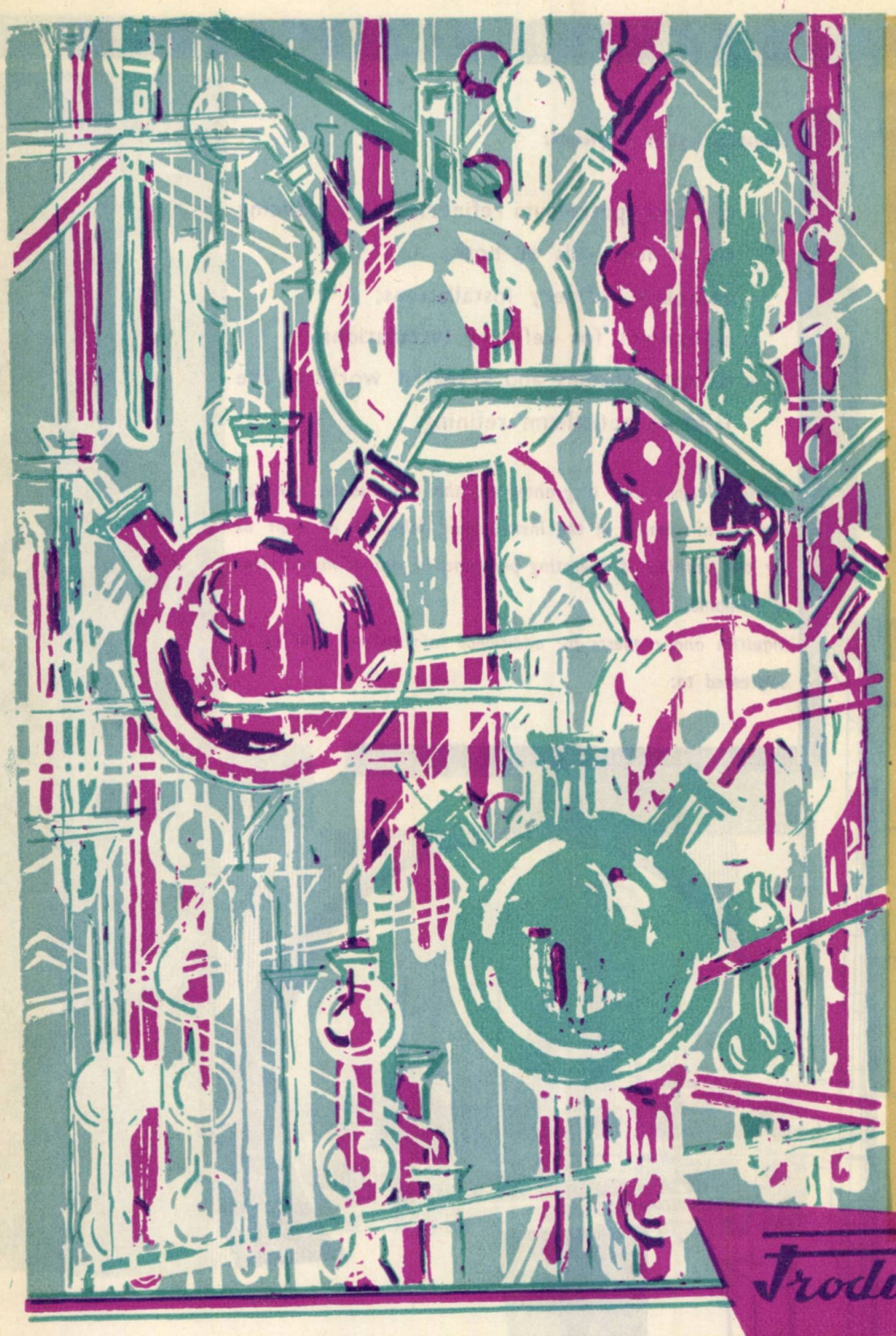
NORWAY
— Norsk Bogimport P.O.B. 3267 — Oslo

PORTUGAL
— Libreria Buchholz Lisabona — Avda. Liberdade

SPAIN
— Libreria Herder Calle de Balmos 26 — Barcelona

SWEDEN
— D. C. Fritze Fredgatan 2 — Stockholm 16

U.S.A.
— Fam Book Service 69 Fifth Avenue Suite 8 F New York 10003 N. Y.
— Continental Publications 111, South Mermanee Ave. St. Luis Missouri 63105



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Bioxid de siliciu coloidal
Concentrat de seleniu
Utilaj chimic

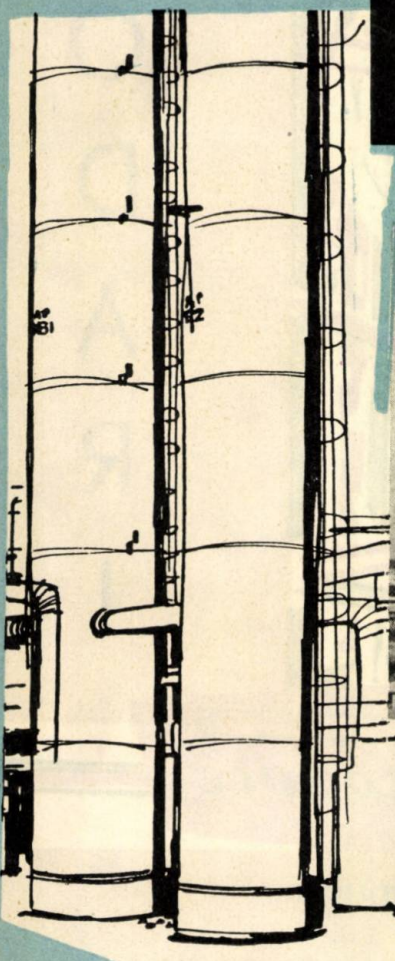
INDUSTRIALEXPORT

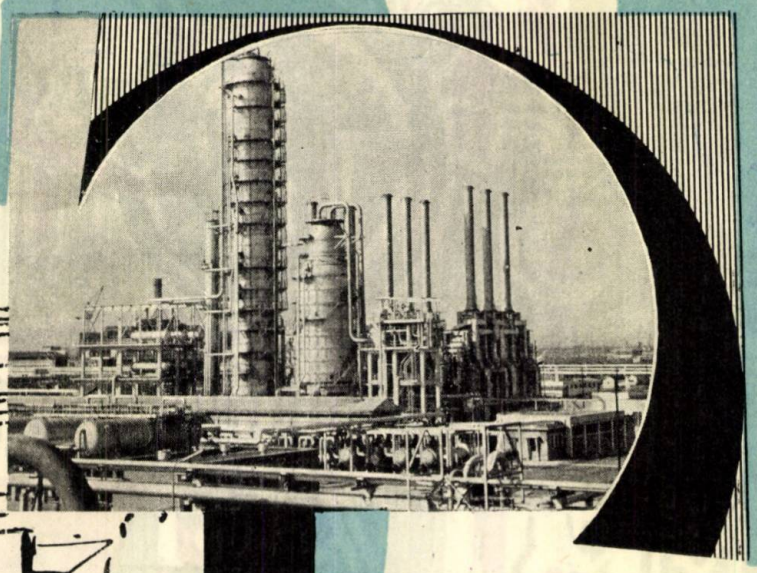
supply upon request:

- complete petroleum refineries for producing either fuel, oils or both;
- complete refinery installations;
- equipment for refinery installations;
- designs, studies and research works in the field of petroleum refining.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered as well as for the training of operating personnel in similar installations of Romania.

Inquiries and requests for additional informations are to be addressed to:





INDUSTRIALEXPORT
2, Gabriel Péri Street
BUCHAREST — ROMANIA
Telephone 116—Telex 214
Telegrams « Indexport » — Bucharest

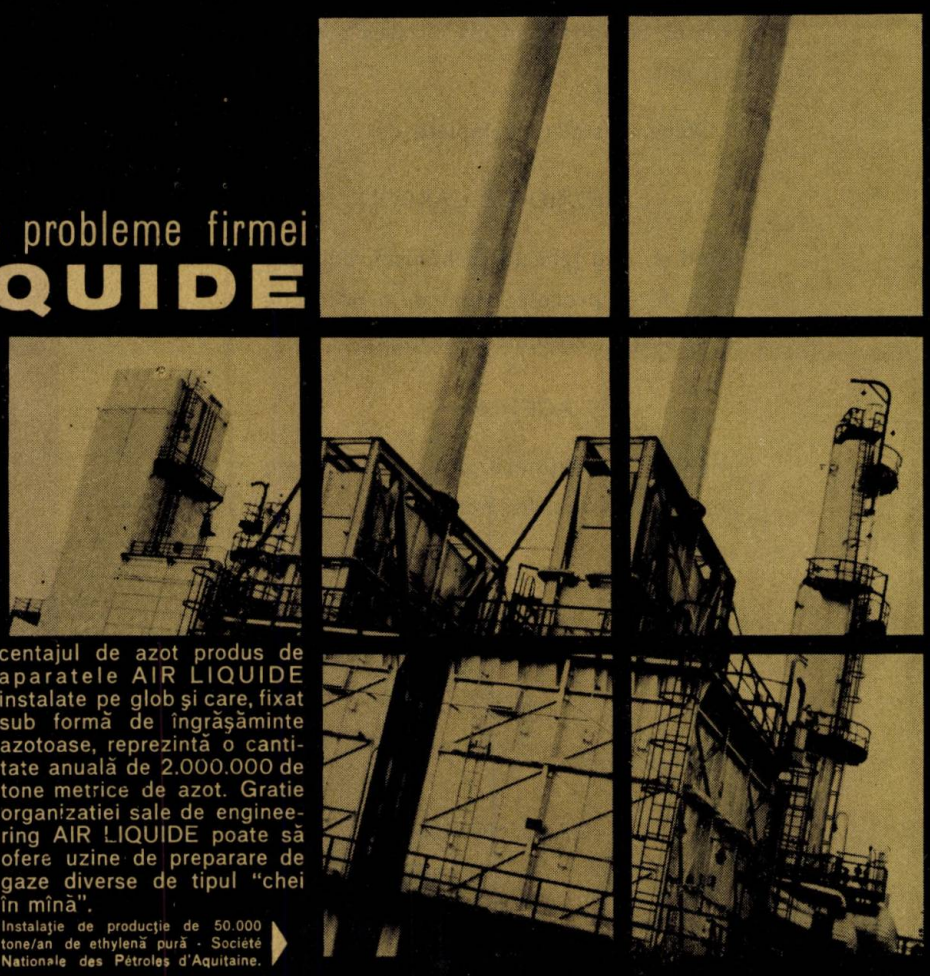
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impurităţi : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,9 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din productia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B.P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.).
Tél. : VICTOR 2.5431 - Telex : AIRLIQUID M.T.L. 01 - 2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione. 73-MILANO.
incepind din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél. : 315.151 à 315.155 - Telex : OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél. : 67.5501 MINATOGAWA-Telex : 354-62 T.S.K.K. KOB

Omul și tehnica modernă nu pot trăi fără aer. Descompus în componentele sale de către organismul uman sau de mașini, aerul devine elixirul vieții atît pentru om cît și pentru tehnica sa. Din această cauză, instalațiile pentru descompunerea aerului capătă însemnătate din ce în ce mai mare. În special pentru noile și modernele sectoare ale industriei, gazele tehnice au devenit indispensabile și necesarul a crescut rapid în ultimele două decenii.

Uzina metalurgică și constructoare de mașini din Wurzen (VEB Maschinenfabrik und Eisengiesserei) a ținut seamă de această dezvoltare în organizarea producției sale.

Oferim instalații complete de

BIOXID DE CARBON

lichid și solid (gheață carbonică), din gaze de ardere, procese chimice, procese de fermentație, zăcăminte naturale.

ACETILENĂ

instalații de obținere și uzine complete pentru acetilena dizolvată.

OXIGEN

lichid și solid.

AZOT

lichid și solid.

GAZE NOBILE

în special argon pentru sudură,
cum și

COMPRESOARE CU PISTON

pentru oxigen, azot, acetilenă, bioxid de carbon, clor etc.,

COMPRESOARE USCATE

pentru aer și gaze.

WURZEN

O2

La 19.10.1965, ziarul «EL TIEMPO» (Columbia) a scris între altele despre una din instalaţiile de oxigen proiectate şi construite de noi «. . . Fabrica funcţionează de două săptămîni şi şi-a dovedit în acest timp productivitatea şi eficacitatea ei ridicată. Datorită execuţiei şi construcţiei moderne şi avantajoase instalaţiile pot funcţiona cu un minim de personal . . . »

Se Inauguran Dos Grandes Plantas

Más Crédito Pide Acopi

La Asociación Colombiana Popular de Industriales, Acopi, pidió ayer al gobierno, por medio de una resolución, una intervención más a fondo para resolver el problema que afronta la pequeña industria, por falta de crédito.

La Acopi solicita que se autorice al Banco de la República para abrir un cupo de redescuento hasta de 50 millones de pesos a los bancos, para préstamos no mayores de los 250 mil pesos, destinados al fomento de las pequeña y mediana industrias.

doctor Alberto Vargas M. y gerente de operaciones en Cartágena, el doctor Rodolfo Segovia.

Plantas en Boyacá. - Sogamoso, 18. - Hoy tuvo lugar en Sogamoso la inauguración de la primera planta de oxígeno industrial que se establece en el departamento de Boyacá. Esta es la segunda localizada en el oriente colombiano, pues solamente existe otra en Bucaramanga y es a la vez la primera de este tipo que funciona en Suramérica.

Tiene como fin principal abastecer a toda la industria metal-mecánica que funcione en los departamentos de Boyacá y los Santanderes, especialmente a la situada en el valle de Sogamoso, cercana a las industrias de Acerías Paz del Río, Cementos Boyacá, Indumil talleres para reparación de automotores, fabricación de estructuras, etc.

Esta planta también abastecerá de oxígeno terapéutico a todos los hospitales y clínicas de la región, para lo cual cuenta con equipos propios para distribución a domicilio.

La industria, con capital íntegramente boyacense, se ha venido gestando desde hace aproximadamente dos años, y en ceremonia que se efectuó con la asistencia del señor Forgenicht, jefe de la delegación comercial de la República Democrática Alemana, de representantes de la casa vendedora Ghemie Anlagen, el presidente de la junta directiva ingeniero Carlos Sánchez, el gerente, señor Antonio J. Medina, se hizo entrega formal, por parte de los vendedores a los propietarios. La fábrica viene operando desde hace dos semanas, después de las cuales ha demostrado su alta capacidad y eficiencia y se vienen atendiendo los mercados de Sogamoso, Duitama y Tunja. La nueva planta de oxígeno está localizada en el kilómetro cuatro de la carretera Sogamoso-Belencito, frente a las modernas dependencias del SENA, que recientemente fueron inauguradas.

Oxo Limitada (Oxígeno Boyacense), es la razón social de la firma, cuyas instalaciones fueron construidas en un tiempo record de ocho meses, con la dirección en la parte arquitectónica del doctor Roberto Franco Isaza, y cuyo montaje y puesta en marcha se hizo bajo supervisión del técnico, señor Boenert de la Casa Ghemie Anlagen. Tuvo un costo total aproximado de $ 2.500.000. Lo moderno de sus equipos y sus avanzados diseños permitirán operar la planta con un mínimo de personal ya que este llega solamente a la cantidad de 6 trabajadores por turno, incluyendo administrador, operarios y personal administrativo. Está previsto que la planta funcione 24 horas al día. Los productos serán distribuidos en envases especiales que fueron importados de México y adquiridos a la casa Metalver. Las ventajas de la instalación son innegables ya que las futuras industrias que se establezcan en la región, especialmente las del proyectado parque industrial de Sogamoso, contarán con este eficiente servicio, fuera de los que ya se tienen como son: energía eléctrica de termo-Paipa, acueducto, y vías de comunicación.

La corporación financiera de Boyacá, y en especial su gerente, el doctor Alvaro Patiño Rosselli, han demostrado vivo interés y ayudado en el establecimiento de la nueva industria, colaborando en los estudios de mercadeo, financiación, etc. Actualmente se estudia con la misma corporación la posibilidad de futuras ampliaciones, aprovechamiento en Boyacá del nitrógeno sobrante e instalación de otras industrias complementarias.

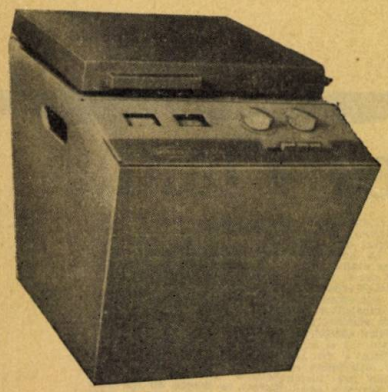
O dată cu fiecare instalaţie, importaţi şi experienţa noastră de 80 de ani în proiectarea, construcţia şi montarea instalaţiilor de descompunere a aerului.

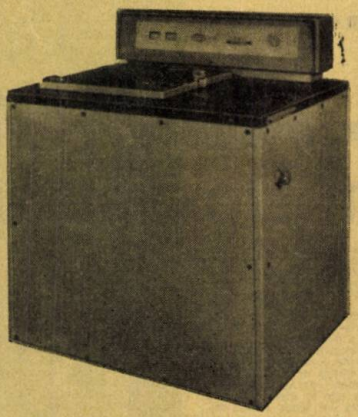
CHEMIEANLAGEN — EXPORT— IMPORT G.M.B.H.

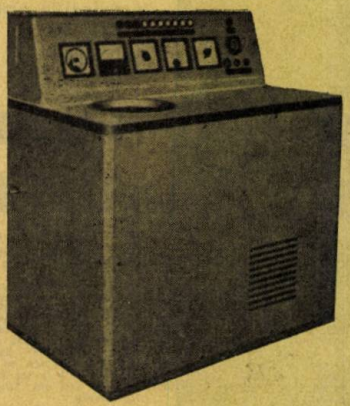
102 BERLIN, ROSENSTR. 15
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

02

JANETZKI







CENTRIFUGELE JANETZKI SÎNT CONSACRATE CA APARATE PENTRU LABORATOARELE MEDICALE, CHIMICE ŞI BIOLOGICE

CENTRIFUGĂ DE LABORATOR PENTRU ZAHARURI TIP TZ 1

Turaţie	2 900 rot/min
Cîmp gravitaţional	520 g

CENTRIFUGĂ MICROHEMATO-CRITICĂ TIP TH 1

Turaţia rotorului hematocritic	max. 16 000 rot/min
Turaţia microrotorului	max. 20 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului hematocritic	max. 18 500 g
Cîmpul gravitaţional al microrotorului	max. 18 000 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 4

Turaţie	max. 3 200 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 1 200 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 20

Turaţie	max. 6 400 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 4 500 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 22

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 400 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 800 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 000 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 3 250 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 23

Turaţia 4 × 100 ml	max. 6 000 rot/min
6 × 100 ml	max. 6 500 rot/min
Cîmpul gravitaţional 4 × 100 ml	max. 5 600 g
6 × 100 ml	max. 5 800 g

CENTRIFUGĂ DE MASĂ PENTRU LABORATOR TIP T 24

Turaţie	max. 16 000 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ CU SOCLU TIP S 60

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte	max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţie înaltă	max. 21 500 g

CENTRIFUGĂ DE RĂCIRE TIP K 60 ŞI K 60 S (SIMILARE CU TIPUL S 60)

Tip K 60 cu agregat de răcire de 500 kcal/h;
Tip K 60 S cu agregat de răcire de 1 250 kcal/h:

Temperaturile minime	K 60	K 60 S
pentru rotorul oscilant 4 × 1 000 ml	±0	−15°C
4 × 250 ml	−2	−22°C
pentru rotorul excentric 8 × 250 ml şi 6 × 500 ml	−5	−25°C
pentru dispozitivul de turaţii înalte rotorul pentru 6 × 20 şi 12 × 10 ml	±0	−8°C

Turaţia rotorului oscilant	max. 3 500 rot/min
Turaţia rotorului excentric	max. 4 500 rot/min
Dispozitivul pentru turaţii înalte	max. 16 000 rot/min
Cîmpul gravitaţional al rotorului oscilant	max. 2 600 g
Cîmpul gravitaţional al rotorului excentric	max. 4 000 g
Cîmpul gravitaţional al dispozitivului de turaţii înalte	max. 21 500 g

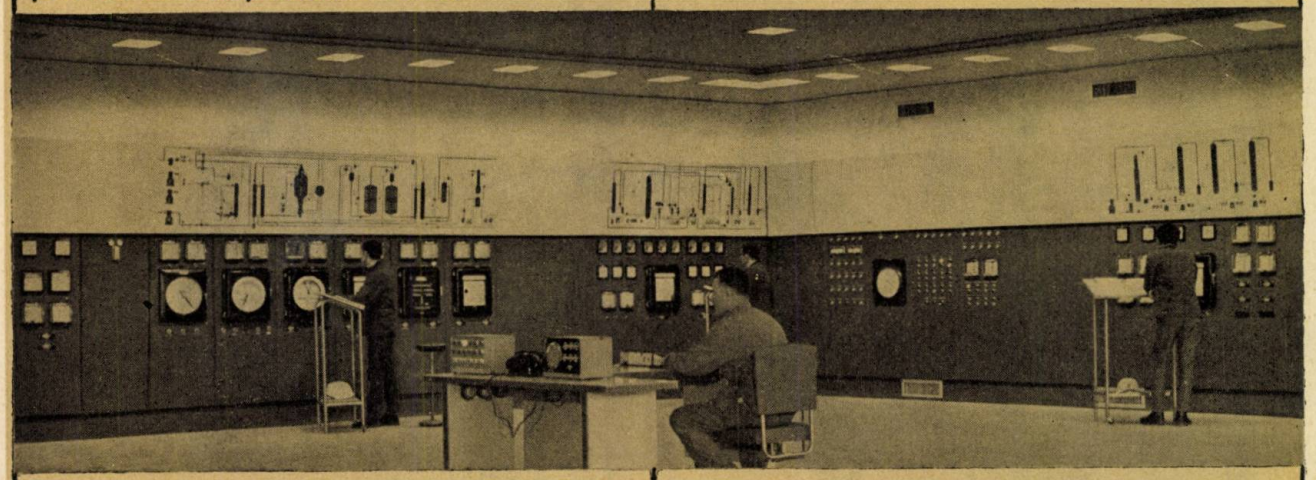
UITRACENTRIFUGĂ PREPARATIVĂ TIP VAC 60. CU COMANDĂ ELECTRONICĂ

Turaţie	max. 60 000 rot/min
Cîmp gravitaţional	max. 300 000 g
Vidul în camera rotorului	5×10^{-2} Torr
Temperatură minimă în camera rotorului	−20°C

Firma HEINZ JANETZKI **K.G. Leipzig**

LA GRANDE PAROISSE

pune la dispozitia Dvs



procedeele sale pentru

prepararea de gaz de sinteză
sinteza amoniacului
fabricarea de acid nitric

experienta sa

de realizator si de utilizator

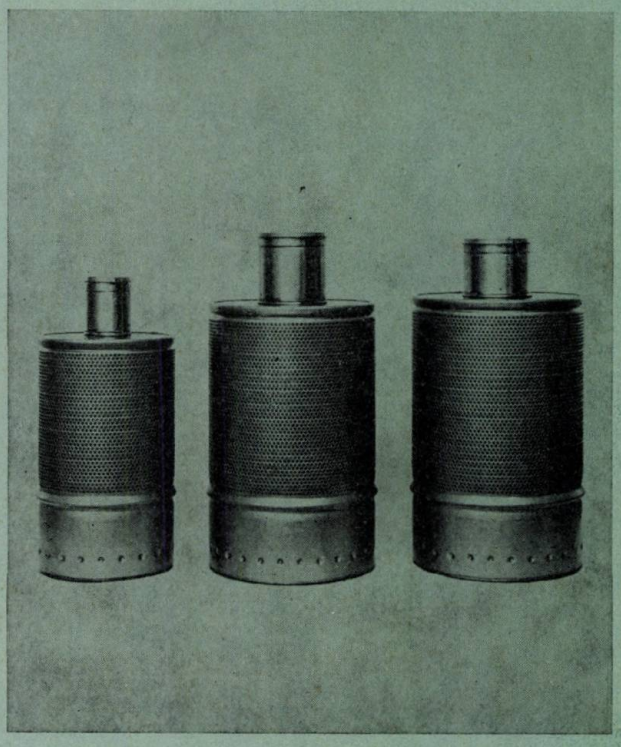
GP 2965

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE
LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY, PARIS (FRANCE) TEL. 468.44.30

FELICE SCHIAVETII SI FII S.P.A.

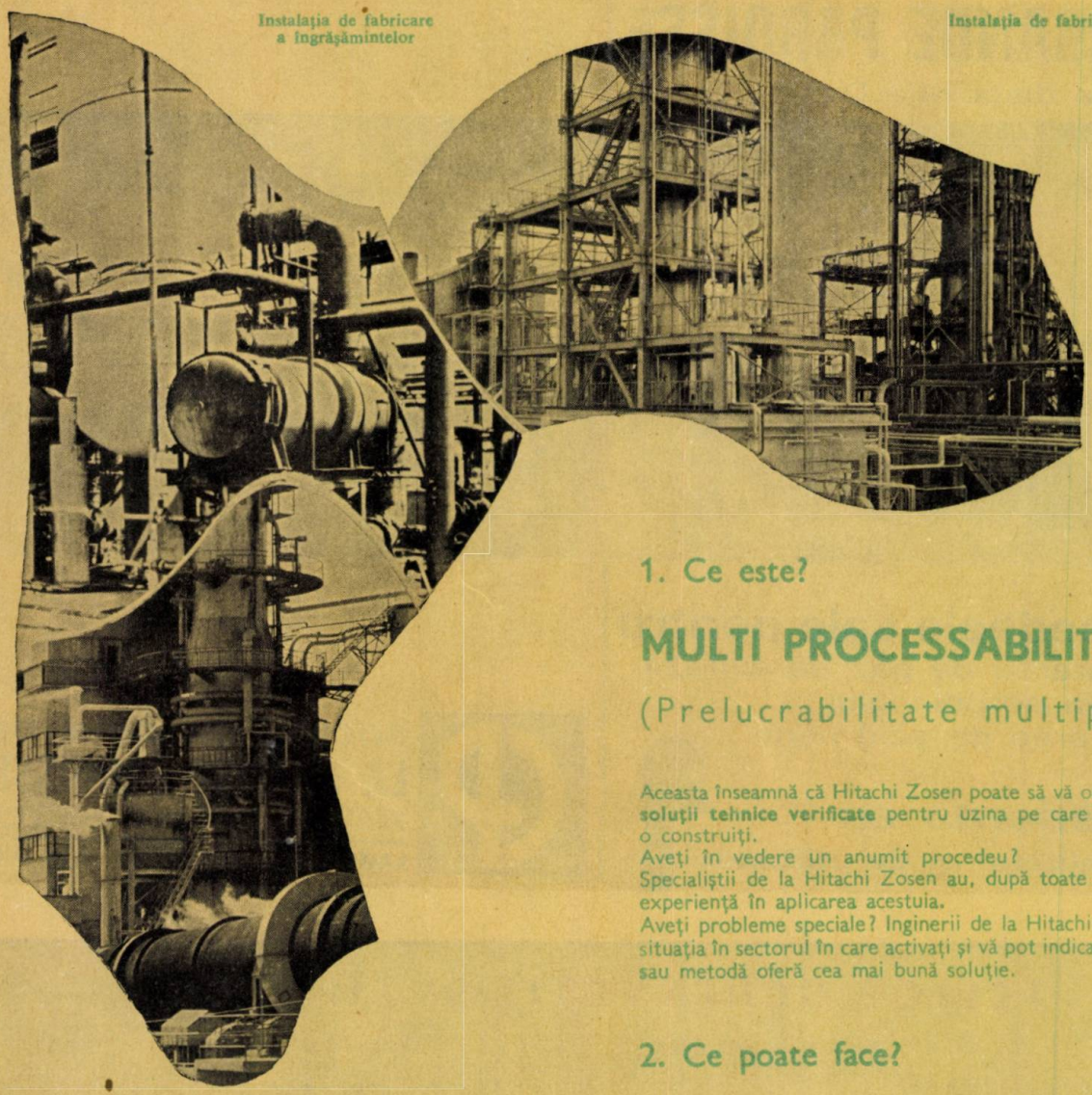
Anul fondării 1861 — Capital 500 000 000 lire
Telefon Serravalle Scrivia 65481 — STAZZANO (Alexandria) Italia

„TABLE PERFORATE" pentru site vibratoare și aparataj de filtrare. Cel mai mare sortiment din Europa — în permanență prezent în magazine — din fier, alamă, oțel inoxidabil și aluminiu, la dimensiunea 2000 x 1000, grosime 0,5 la 10 mm, cu găuri rotunde de ⌀ 0,5 la 100 mm — de asemenea cu găuri rectangulare, conice și cu perforări cu desen fantezist.
PASARELE PORTMINA ELECTRICE din tablă perforată
TABLE STRIATE pentru împrejmuiri și protecții industriale
ÎMPREJMUIRI PREFABRICATE RPE din tablă striată
ȚESĂTURI — PLASE filtrante din fir de oțel inoxidabil, monel, nichel, cupru, alamă etc. pînă la 400 ochiuri pe cm^2.



Centrala de achiziție a sectorului
METALIMPORT,
Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej nr. 42, București

Instalaţia de fabricare a îngrăşămintelor



Instalaţia de fabricare a acetalului

Instalaţia de fabricare a celulozei

1. Ce este?

MULTI PROCESSABILITY?

(Prelucrabilitate multiplă)

Aceasta înseamnă că Hitachi Zosen poate să vă ofere o **gamă** de **soluţii tehnice verificate** pentru uzina pe care intenţionaţi să o construiţi.
Aveţi în vedere un anumit procedeu?
Specialiştii de la Hitachi Zosen au, după toate probabilităţile, experienţă în aplicarea acestuia.
Aveţi probleme speciale? Inginerii de la Hitachi Zosen cunosc situaţia în sectorul în care activaţi şi vă pot indica care procedeu sau metodă oferă cea mai bună soluţie.

2. Ce poate face?

De exemplu, în **domeniul îngrăşămintelor** Hitachi Zosen a fost preferată recent pentru a furniza unei societăţi indiene de îngrăşăminte uzine pentru fabricarea acidului sulfuric şi acidului fosforic. Clientului i s-au oferit la alegere trei metode pentru primul acid şi două pentru al doilea. Puţin după aceea, acelaşi client a încheiat cu Hitachi Zosen un alt contract pentru construirea unei uriaşe fabrici de îngrăşăminte. De ce? Pentru că procedeul de fabricaţie propus de Hitachi Zosen a folosit ca materie primă un produs secundar al uneia din fabricile de acizi. Rezultatul: materii prime ieftine, produse finale ieftine. Doriţi să construiţi o uzină industrială sau chimică? Atunci de ce să nu folosiţi vasta experienţă a lui Hitachi Zosen, acea **multi processability**, prelucrabilitate multiplă, care vă poate ajuta să construiţi întreprinderi mai eficiente, mai productive. Pentru detalii mai ample, scrieţi astăzi pe adresa:

HITACHI ZOSEN
HITACHI SHIPBUILDING & ENGINEERING CO., LTD. JAPAN

Adresa telegrafică: HITACHI ZOSEN TOKYO
Telex: 20-22-541
Sucursale: Londra, New York, Düsseldorf, Hongkong, Oslo

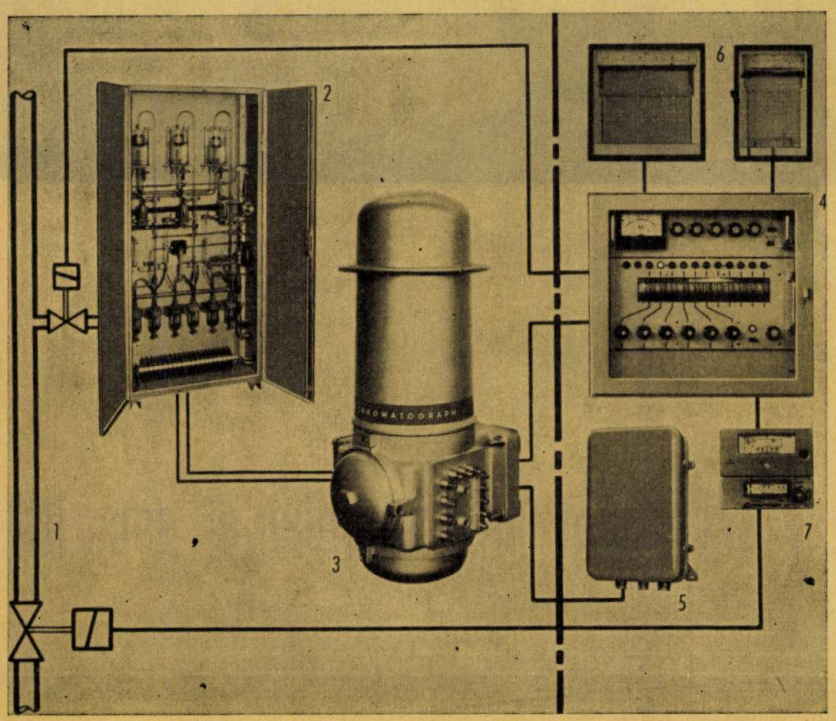
Construieşte: uzine petrochimice, rafinării de petrol, rafinării de zahăr, fabrici de celuloză şi hîrtie, fabrici de materiale plastice, fabrici de acizi azotic, sulfuric şi fosforic, fabrici de coloranţi, fabrici de fibre sintetice.

ANALIZE AUTOMATE DE GAZE ŞI LICHIDE

Tendinţele spre automatizarea proceselor de producţie industriale duc la rezultate continuu înnoite în legătură cu dezvoltarea aparatelor şi instalaţiilor pentru tehnica de măsurare şi reglare.
Din seria cromatografelor noastre cîştigă o importanţă crescîndă pentru industria chimică întrebuinţarea cromatografului procesual pentru controlul calităţii şi purităţii. Cu ajutorul lui pot fi detectate în cursul procesului de producţie deviaţiile unui amestec de gaze sau lichide faţă de compoziţia dorită, chiar la prima lor apariţie. Prin intermediul unor aparate auxiliare pentru evaluarea automată a analizei şi adaptarea la regulatoare electrice sau pneumatice, cromatograful permite intervenţia directă şi luarea măsurilor necesare.
În instalaţiile de producţie analizatorul cromatografului procesual este interconectat direct în circuitul procesului de fabricaţie. El poate să cuprindă detectoare pentru conductibilitatea termică şi pentru ionizarea flăcării în vederea analizei calitative si cantitative a gazelor şi lichidelor, pînă la puncte de fierbere înalte. Desfăşurarea analizei este comandată de un emiţător de programare pentru maximum 12 fluxuri procesuale cu cîte 6 componente. Semnalul de ieşire al analizatorului se transmite unui aparat de valorificare digital lucrînd electronic într-o sală de comandă. Acesta determină parametrii caracteristici ai analizei şi le pune la dispoziţie sub formă de curenţi continui proporţionali de la 0 pînă la 50 mA, ceea ce corespunde mărimii semnalelor de intrare ale sistemelor unitare moderne de reglare, de exemplu sistemului nostru TELEPERM — TELEPNEU. Parametrii analizei pot fi preluaţi şi în formă digitală, de exemplu pentru prelucrarea cu ajutorul unui calculator.

Schema principială a cromatografului procesual:

1 — fluxul procesual; *2* — aparate pentru prelucrarea probelor; *3* — analizatorul; *4* — partea de programare cu aparate cu schemă în puncte, emiţătorul de program, aparatul valorificator digital; *5* — regulatorul de temperatură; *6* — înregistratorul de compensaţie cu linii şi puncte; *7* — regulatoare, de exemplu ale sistemului TELEPERM—TELEPNEU.



SIEMENS

UNIVERSALITATE TEHNICĂ

În Întreprinderile SIEMENS lucrează 257 000 persoane în toate domeniile tehnicii de telecomunicaţie, ale tehnicii de curent de înaltă tensiune şi ale tehnicii de măsurare şi reglare, de la producţia de tranzistoare pînă la construcţia reactoarelor, de la electromotorul de serie pînă la centrala digitală electronică.
Cercetătorii şi inginerii noştri se străduiesc în permanenţă să valorifice cele mai noi rezultate din cercetare şi experienţele practice obţinute într-un sector anumit, pentru toate celelalte sectoare. Această universalitate a Întreprinderilor SIEMENS pe întregul domeniu al electrotehnicii constituie un semn caracteristic al succesului, fiind de folos fiecărui client de-al nostru: fiecare instalaţie construită de noi, fiecare aparat produs în uzinele noastre constituie suma tuturor experienţelor cumulate şi exploatate zilnic într-o întreprindere atît de multilaterală. Aceasta înseamnă pentru dumneavoastră:
Dacă este vorba de construirea unei centrale digitale electronice ori de dezvoltarea unui angrenaj special, dacă aveţi intenţia de a construi o centrală electrică, de a automatiza o fabrică de laminate, ori a mări o reţea de telecomunicaţie — oriunde este vorba de electrotehnică — în Întreprinderile SIEMENS vă stă la dispoziţie oricînd o echipă de colaboratori calificaţi.

SIEMENS & HALSKE AG
7500 KARLSRUHE
Rheinbrückenstraße 50
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

FRANCE — 27 rue de la Nichodière — Paris 2e
Tél. 742.23.49

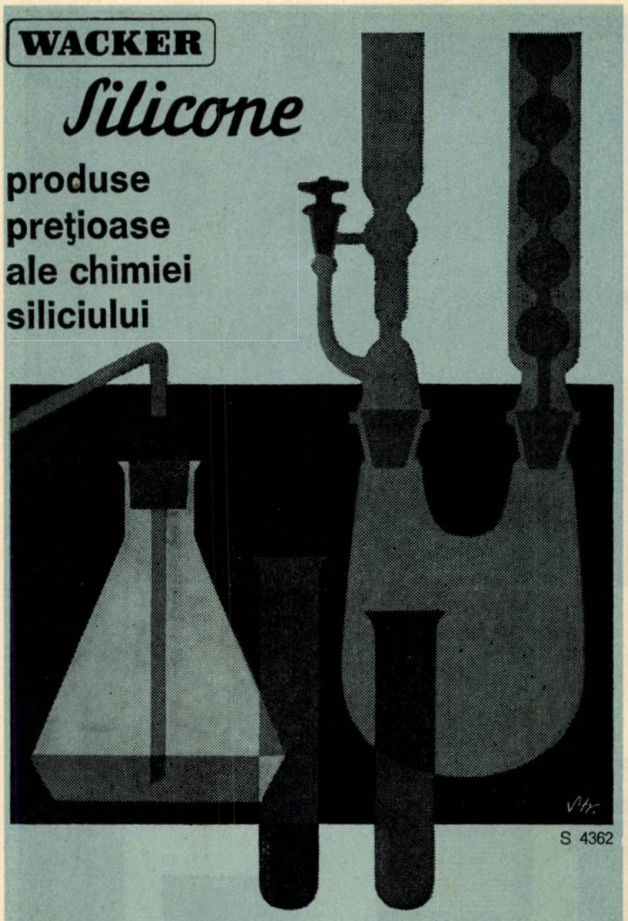
Pirex, marcă franceză, echivalent al economiei și securității

Sticlăria gradată Pirex, marcă franceză, vă oferă o gradare foarte ușor de citit, volume constante, inalterabilitate. Sticlăria Pirex este rezistentă la șocuri termice și mecanice, neutralitate chimică absolută. Este concepută pentru o durată îndelungată.

WACKER

Silicone

produse prețioase ale chimiei siliciului



S 4362

Uleiuri siliconice

pentru sisteme hidraulice, ca agenți de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți de transfer caloric etc.

Paste siliconice

pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

Lubrifianți siliconici

pentru rulmenți și lagăre la temperaturi ridicate și scăzute

Antispumanți siliconici

pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase și neapoase

Agenți de impregnare siliconici

pentru pielărie, construcții, hîrtie și textile

Rășini siliconice

pentru vopsele termorefractare, combinații cu materiale inițiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

Cauciuc siliconic

vulcanizabil la cald pentru piese turnate și injectate

Cauciuc siliconic

vulcanizabil la rece pentru confecționarea de forme de turnare elastice, ca material de etanșare și căptușire elastic

Vă stăm la dispoziție pentru consultații și material documentar

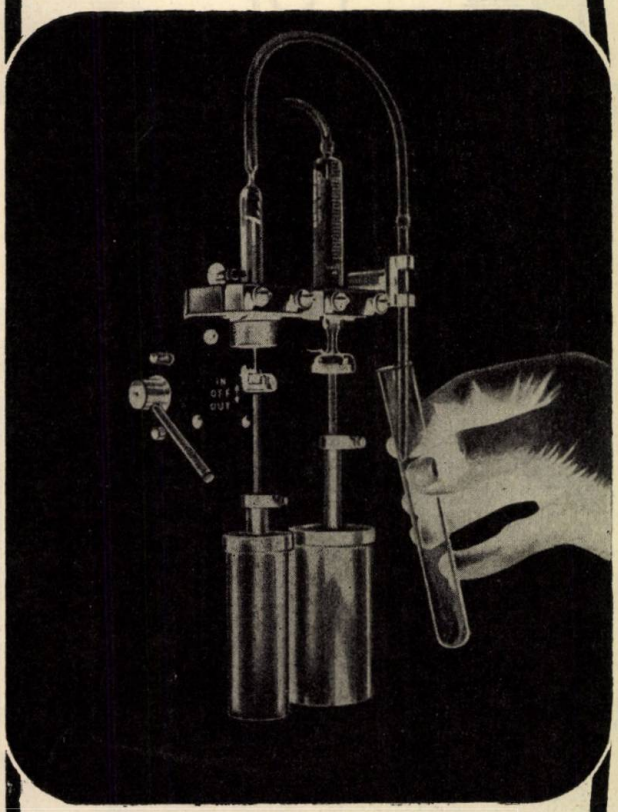
WACKER

WACKER-CHEMIE GMBH

8 München 22, Postfach 1, Republica Federală Germană

GRIFFIN

Distribuirea automată și diluția probelor Griffin Diluspence

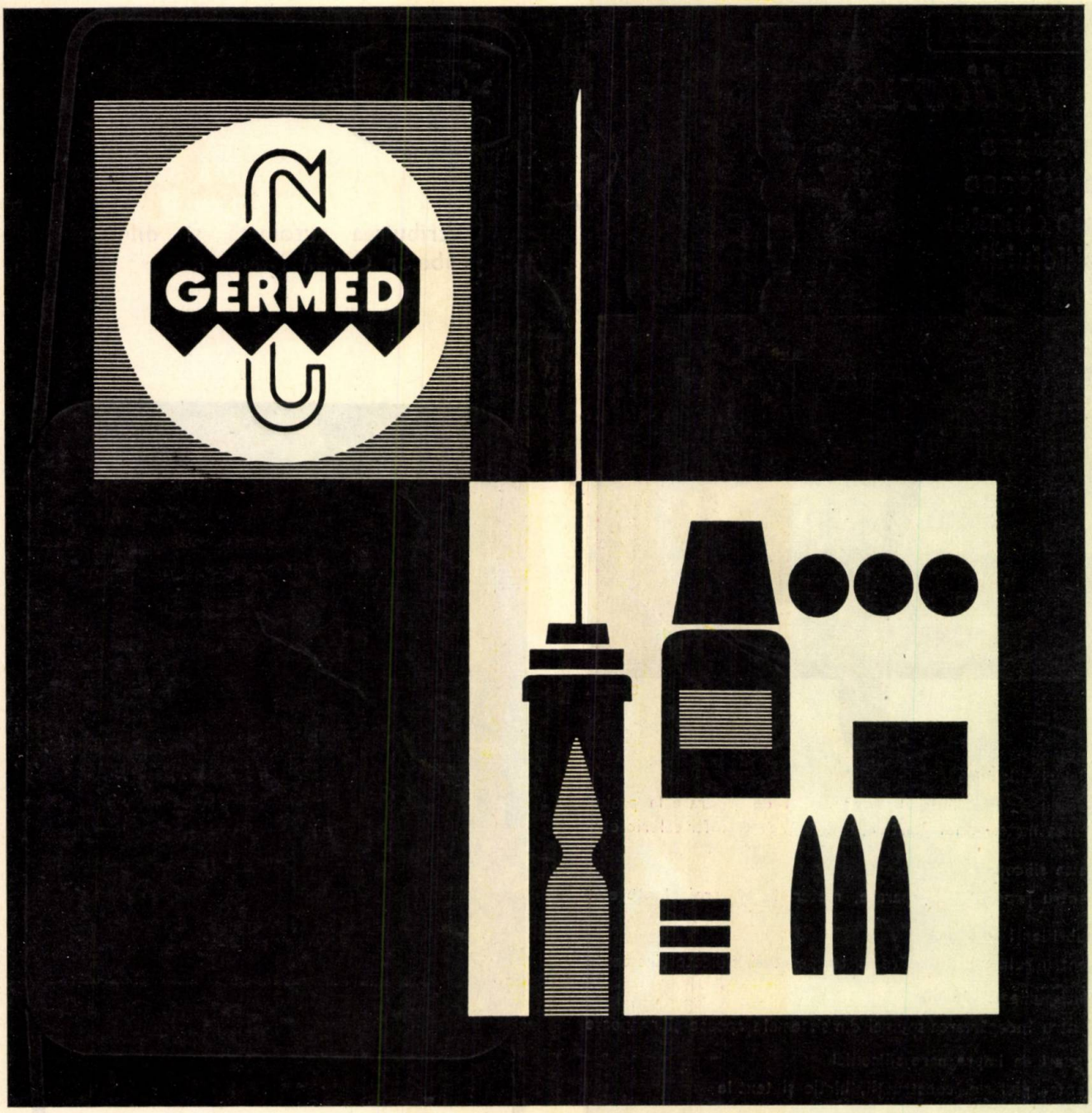


Un domeniu larg pentru prelucrarea, diluarea și dispersia precisă a probelor. Șapte unități diferite, inclusiv una specială pentru testele de oxihemoglobină și cianomethemoglobină.
Pentru detalii complete și literatură descriptivă scrieți la:

Modern Laboratory Equipment

GRIFFIN & GEORGE LTD

EALING ROAD WEMBLEY ENGLAND



ASOCIAȚIA MĂRCILOR
DE PRODUSE
FARMACEUTICE
ȘI CHIMICE

Medicamente și auxiliari farmaceutici pentru diagnostic și terapie în stomatologie, medicină umană și veterinară. Plasturi și produse pentru pansamente chimicale pentru laborator și industrie.

117 BERLIN. TELEX 011 674. REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

AZUR FABRICA DE LACURI ȘI VOPSELE

HEXOL emailuri alchidice cu uscare la aer.

Asigură: elasticitate
duritate
rezistență la intemperii
luciu

Se fabrică într-o gamă variată de culori. Aplicarea se face cu pensula sau cu pistolul. Uscarea la aer.

GRUNDUL VERDE ANTICOROSIV pe bază de cromați de zinc, cu uscare rapidă în maximum 4 ore, asigură o productivitate mărită la aplicare și o protecție anticorosivă avansată.

Produsele corespund normelor internaționale de cale ferată.

PALUX lac pentru parchet.

Lăcuirea cu lac pentru parchet asigură un luciu ireproșabil parchetelor.

Conferă un aspect mai plăcut locuinței.

Permite o întreținere ușoară fără lăcuire.

Produsul pe bază de rășină alchidică și aminică este format din 2 componenți sol. I și sol. II.

Întărirea peliculei are loc printr-un proces catalitic datorită soluției întăritoare II pe bază de acid mineral.

ANIOFIX D rășină cationică pe bază de diciandiamidă.

Se folosește la retratarea materialelor textile vopsite cu coloranți direcți, de sulf și de semilînă îmbunătățind rezistențele acestora la tratamente umede.

ALCAMIN detergent anionactiv în amestec cu bază organică.

Este un produs ajutător cu proprietăți umectante și dispersante.

Se folosește la dizolvarea coloranților, ca adaos la vopsiri cu coloranți direcți, coloranți de sulf și de cadă, la pinarea țesăturilor din lînă și semilînă, la imprimarea cu coloranți direcți, direcți rezistenți, de cadă și cu coloranți acizi.

ALDETAL alcooli grași sulfatați în amestec cu solvenți.

Servește la detașarea și spălarea materialelor textile care au pete de grăsimi, de uleiuri minerale, de smoală etc., care în mod obișnuit nu pot fi îndepărtate cu ajutorul produselor de spălare obișnuite.

Are un efect puternic de spălare și de spumare și nu atacă fibrele naturale și sintetice.

COMBINATUL CHIMIC BORZEȘTI

B

DELIVERS :

INSECTICIDES

Tehnical : Detoxan® [1,1,1-Trichloro-2,2-di-(*p*-clorophenil)ethane].

Hexacloran® [1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane].

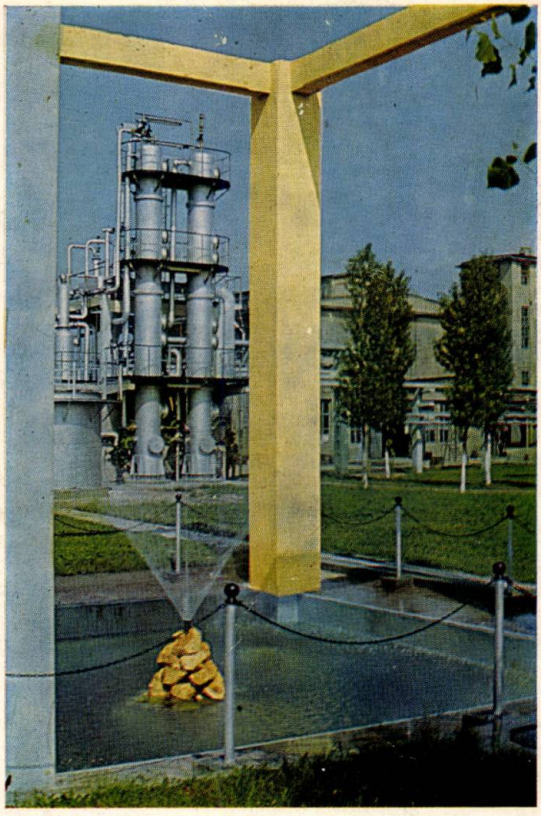
Dusting powders : Detox 5® ; Heclotox 1,5® ; Declotox 3® ;

Duplitox 3+5®.

AGRICULTURAL FUNGICIDES : Criptodin®

E 1446

REFERATIVA



R

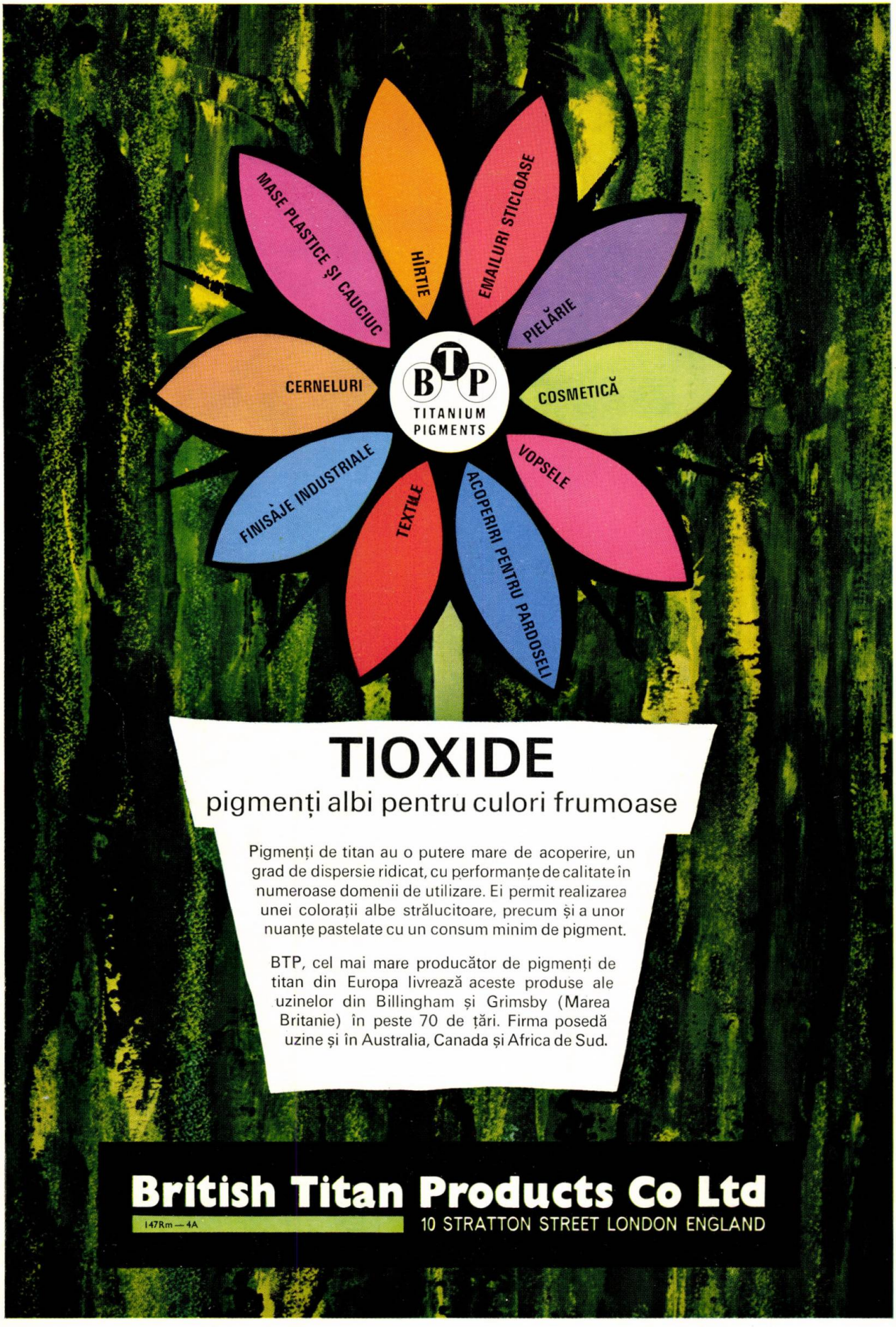
10

OCTOMBRIE 1966 Vol. 17, p. 583—660

★ ★

BUCUREȘTI ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE



TIOXIDE

pigmenți albi pentru culori frumoase

Pigmenți de titan au o putere mare de acoperire, un grad de dispersie ridicat, cu performanțe de calitate în numeroase domenii de utilizare. Ei permit realizarea unei colorații albe strălucitoare, precum și a unor nuanțe pastelate cu un consum minim de pigment.

BTP, cel mai mare producător de pigmenți de titan din Europa livrează aceste produse ale uzinelor din Billingham și Grimsby (Marea Britanie) în peste 70 de țări. Firma posedă uzine și în Australia, Canada și Africa de Sud.

British Titan Products Co Ltd

147Rm — 4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

L. de MOURGUES, F. PEYRON şi Y. TRAMBOUZE	583–587	Studiul cinetic al deshidratării alcoolului izopropilic
S. KIRSCHNER, K. MAGNELL şi K. H. PEARSON	588–591	Aplicarea dispersiei rotaţiei optice la determinarea efectului Pfeiffer, a ionilor metalici şi a liganzilor optic inactivi
G. PANNETIER	592–601	O nouă tehnică de analiză a reacţiilor solid-gaz, termomanometria cu măsurare diferenţială şi aplicarea ei la studiul influenţei germinaţiei prealabile asupra descompunerii hidraţilor sulfatului de beriliu
A. POPESCU, A. SZABO şi I. V. NICOLESCU	602–606	Activitatea catalitică a sistemului MoO_3 – Fe_2O_3 în procesul de oxidare a alcoolului metilic în aldehidă formică
ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A. ANGHELESCU, Z. DUMITRESCU şi S. PAVEL	607–610	Folosirea gluconatului de sodiu în amestecurile detergente
I. DULDNER şi D. GOIDEA	611–614	Sinteza derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului
I. SAMOIL	615–621	Captarea şi valorificarea fluorului în instalaţiile de superfosfat
T. SEGĂRCEANU, G. FRUMOSU şi E. BALAIEŞ	622–626	Precipitarea selectivă a indiului sub formă de fosfat din soluţii complexe cu conţinut de indiu
I. V. ROBU	627–635	Consideraţii asupra problemei epurării recuperative a apelor reziduale din industria chimică
N. MURGU şi GH. MURGU	636–638	Unele aspecte ale structurii exportului de produse chimice
H. CĂLDĂRARU, R. OCTAVIAN şi A. WOHL	639–642	Analiza spectrochimică a borului din triclorsilanul de înaltă puritate
F. JOHAN, M. ZAHARIA, I. ONACA şi F. BIAZI	643–647	Metode de analiză cromatografică pe strat subţire şi pe hîrtie pentru controlul preparării amidei din uree şi acid oleic

DOCUMENTARE

648–656

INFORMAŢII ECONOMICE

657–659

CĂRŢI NOI

659–660

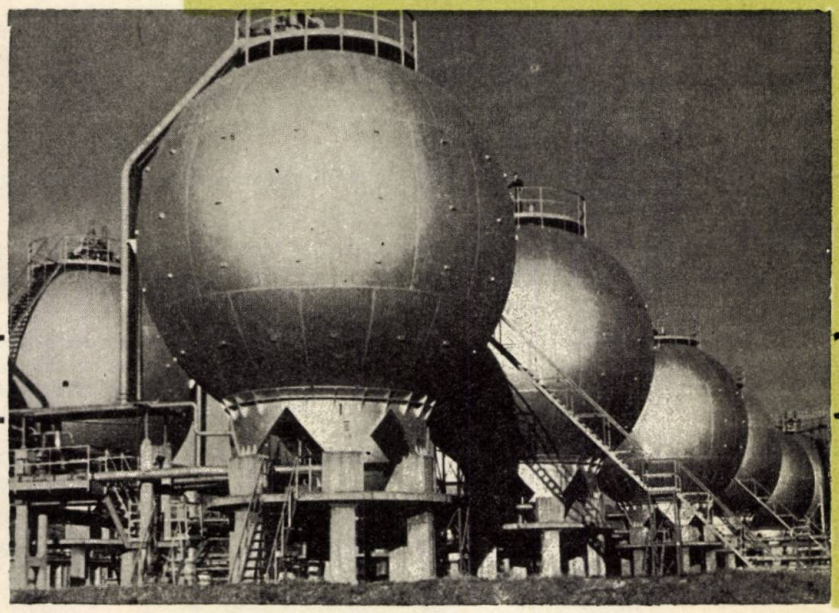
COMITETUL DE REDACŢIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de acetat de vinil de la Uzina chimică-Rîşnov.

The photograph on cover I represents the vinyl acetate plant from the Rîşnov chemical Works.

Фото на I-ой одложке: Винилацетатная установка на Химическом заводе в г. Рышнов.



INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST–ROUMANIE

Livre sur demande :

- des raffineries de pétrole complètes pour la production de combustibles, de lubrifiants ou mixte ;
- des installations complètes pour raffineries ;
- l'équipement pour installations de raffineries :
- des projets, études et traveaux de recherche dans le domaine du raffinage du pétrole.

- accorde l'assistance tehnique requise pour la construction, le montage et la mise en service des installations livrées et assure la formation du personnel dans des installations similaires de Roumanie.

Pour toutes demandes d'offre ou consultations, s'adresser à:

INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST — ROUMANIE
2, Rue Gabriel Péri
Telephone 116 — Telex 214
Telegrammes « Indexport » — BUCAREST

Contents

L. de MOURGUES, F. PEYRON and Y. TRAMBOUZE,
The kinetic study of the dehydration of isopropylic alcohol..... 583

S. KIRSCHNER, K. MAGNELL and K. H. PEARSON,
The application of the optical dispersion rotation to determine the Pfeiffer effect, the metallic ions and the optically machine ligands 588

G. PANNETIER,
A new analytical method of the solid-gas reaction — the thermomanometry with differential measuring and its application to the study of the influence of previous germination on the decomposition of berylium sulphate 592

A. POPESCU, A. SZABO and I. V. NICOLESCU,
The catalytic activity of the $Mo_3 - Fe_2O_3$ system in the methylic alcohol oxidation process in the formic aldehyde..... 602

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A. ANGHELESCU, Z. DUMITRESCU and S. PAVEL,
The utilization of sodium gluconate in the detergent mixtures 607

I. DULDNER, D. GOIDEA
The synthesis of the chlorofluorinated derivates of methane..... 611

I. SAMOIL,
Collecting and turning to account, the fluorine in the superphosphate plants 615

T. SEGĂRCEANU, G. FRUMOSU and E. BALAIEŞ,
The selective precipitation of indium in phosphate form from complex solutions with indium content..... 622

I. V. ROBU,
Some aspects of the problem of recuperative epuration of residual waters in the chemical industry 627

N. MURGU and GH. MURGU,
Some aspects of the structure of chemical products exports 636

H. CĂLDĂRARU, R. OCTAVIAN and A. WOHL,
The spectrochemical analysis of borom in the high-purity trichloresilane..... 639

F. JOHAN, M. ZAHARIA, I. ONACA and F. BIAZI,
Chromatographic analytical methods on thin layer and paper for checking the preparation of amide from urea and oleic acid 643

DOCUMENTATION 648
ECONOMIC NEWS..... 657
NEW BOOKS..... 659

L. de Mourgues, F. Peyron and Y. Trambouze: **The kinetic study of the isopropylic alcohol dehydration**

The thermic and catalytic dehydration of isopropanol has been studied between 100 and 180°C and at pressures between 8 and 23 mm col. Hg. The catalytic reaction on different oxides which is of the zero order as compared to the alcohol is inhibated by water and acetone, but not inhibated by propene. The alumosilicium catalysts have a better activity than pure silica or alumina. A kinetic law and a mechanism is suggested in the paer.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 583
D. C. 547.263: 542.936: 531.3

S. Kirschner, K. Magnell and K. H. Pearson: **The application of the optical rotation dispersion for determining the Pfeiffer effect of metallic ions and optically inactive ligands**

Some new data referring to the application of the optical rotation dispersion for determining the Pfeiffer effect in aqueous and nonaqueous media are presented.
The authors studied the effect of substitution of the metallic ion and applied the optical rotation dispersion technique to the spectropolarimetric titrimetry in view of determining the optically active and inactive metallic ions, acids, bases and ligands, as well as the ratio ligand — metallic ion.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 588
D. C. 535.563: 546.3/9—128: 543.42

G. Pannetier: **A new analytical method of the solid-gas reactions, the thermomanometry with differential measuring and its application to the study of the infiuence of previous germination on the decomposition of berylium sulphate**

The first part of the paper presents the principles of thermomanometry with differential measuring. The experimental achievement of the thermomanometric device as well as its coupling with the differential thermic analysis is described.
The new method, has been applied to the study of. the successive transitions occurring during the dehydration of the berylium sulphate tetrahydrate. Samples of pure commercial $BeSO_4.4\,H_2O$, recrystallised and washed $BeSO_4.4\,H_2O$ and $BeSO_4.4\,H_2O$ with sulphuric acid addition have been studied for this purpose. The study carried out by this method allowed to render obvious a new phenomenon in the chemistry of these addition compounds, namely the influence of the germination phenomena on the state changements.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 592
D. C. 536.656.083: 542.921: 546.431'226

A. Popescu, A. Szabo and I. V. Nicolescu: **The catalitic activity of the MoO_3—Fe_2O_3 system in the oxidation process of methylic alcohol in the formic aldehyde**

The study carried out presented the activity corresponding to the compositions containing 77—81% MoO_3 or values of the ratio between the atom number Mo/Fe ranging from 1.8—2.4 for the reaction conditions: temperature = 300°C; V = 8 N. l/g. cat. h.; air/CH OH = 15/l. The catalyst used in the industrial installation (Montecatini) ranges with this activity field. The real activity of the catalysts with different compositions 60% — 85% MoO_3 as related to the temperature (220°— 300°C) and volume speed (4—8 N. l/g. cat. h.) has been studied.
The apparent activation energy deduced from the reaction kinetics is approximately the same (10 kcal./mol) for both the reduction reaction and the catalyst oxidation reaction.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 602
D. C. 542.973: 542.943.7: 547.261

St. Anastasiu, R. Iordănescu, A. Anghelescu, Z. Dumitrescu, S. Pavel: **The utilization of sodium, gluconate in the detergent mixtures**

The sodium gluconate is suitable as an addition in the washing bathes due to its capacity of preferentially compounding the iron ions. The introduction of gluconate into the detergent compositions requires, however its previous purification, after which its handling does not differ from that of usual conditioning additions.
The gluconate purification process worked out by the authors is presented and the compounding efficiency of the gluconate in detergent mixtures is pointed out.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 607
D. C. 661.185.1: 661.733.47

I. Duldner, D. Goidea: **The synthesis of the chlorofiuorinated derivates of methane**

The paper presents the results of experiments carried out in order to work out the manufacturing technology of difluordichloremethane and difluormonochloremethane in discontinuous and continuous systems, as well as the main aspects concerning the application field, nomenclature, properties and obtention methods of the chlorofluorinated derivates of methane.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 611
D. C. 547.412.116.23.07

I. Samoil: **Collecting and turning to account the fiuorine in the superphosphate plants**

The author describes the installations used for catching the fluorine in hexafluosilicic acid form, at the Valea Călugărească Chemical Works and at the Năvodari Works, the working parameters and yields obtained.
A description is then given of the installations used for processing the hexafluosilicic acid into sodium fluosilicate. Some information is supplied regarding the improvements in the installations and technological processes due to which the turning to account of fluorine in the phosphatic raw material increased by 13—14% and the quality of sodium fluosilicate has been improved allowing to obtain a product with more than 99% Na_2SiF_6.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 615
D. C. 661.481: 661.632.262 (498)

T. Segărceanu, G. Frumosu, E. Balaieş: **The selective precipitation of indium in phosphate form from complex solutions with indium content**

The precipitation of indium and of the main accompanying elements (Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) in phosphate form is presented.
On the basis of the results obtained a phosphatic method for separating the indium from the mentioned elements has been worked out. The method has been checked on obtaining the technical indium from the non-ferrous metallurgy subproducts.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 622
D. C. 543.253: 669.872: 661.868.2

I. V. Robu: **Some aspects of the problem of purification and utilization of the waste waters in the chemical industry**

The general equations, allowing the calculation of the fractionating column for systems with reciprocal reduced solubility are given. A diagram is presented for estimating the number of equilibria and the steam consumption of the column related to the reciprocal solubilities solvent solute. The experimental data for two typical systems confirm the theoretical relationship.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 627
D. C. 628.543: 66.048.37.001.24

Содержание

Л. де МУРГ, Ф. ПЕЙРОН и И. ТРАМБУЗ,
Кинетическое исследование обезвоживания изопропилового спирта 583

С. КИРШНЕР, К. МАГНЕЛЛ и К. Х. ПИРСОН,
Применение дисперсии оптического вращения к определению эффекта Пфейффера у металлических ионов и оптически неактивных лигандов 588

Г. ПАННЕТЬЕ,
Новый способ анализа реакций твердые частицы — газ — термоманометрия с дифференциальным измерением — и его применение к изучению влияния предварительного зарождения на разложение гидратов сульфата бериллия 592

А. ПОПЕСКУ, А. САБО и И. В. НИКОЛЕСКУ,
Каталитическая активность системы $MoO_3 — e_2O_3$ в процессе окисления метилового спирта в формальдегид 602

СТ. АНАСТАСИУ, Р. ИОРДЭНЕСКУ, А. АНГЕЛЕСКУ, З. ДУМИТРЕСКУ и С. ПАВЕЛ,
Использование глюконата натрия в смесях моющих веществ.... 607

И. ДУЛЬДНЕР, Д. ГОИДЕА,
Синтез хлорофторированных производных метана 611

И. САМОИЛ,
Улавливание и использование фтора на суперфосфатных установках 615

Т. СЕГЭРЧАНУ, Г. ФРУМОСУ и Е. БАЛАЕШ,
Селективное осаждение индия в виде фосфата из комплексных индий — совдержащих растворов 622

И. В. РОБУ,
О некоторых аспектах вопроса очистки и использования сточных вод в химической промышленности 627

Н. МУРГУ и Г. МУРГУ,
Некоторые аспекты структуры экспорта химических продуктов 636

Х. КЭЛДЭРАРУ, Р. ОКТАВИАН и А. ВОЛ,
Спектрохимический анализ бора в трихлорсилане высокой чистоты 639

Ф. ИОХАН, М. ЗАХАРИЯ, И. ОНАКА и Ф. БИАЗИ,
Методы тонкослойного хроматографического анализа и хроматографии на бумаге для контроля получения амида из мочевины и олеиновой кислоты 643

ДОКУМЕНТАЦИЯ 648
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 657
НОВЫЕ КНИГИ 659

Л. де Мург, Ф. Пейрон и И. Трамбуз: **Кинетическое исследование обезвоживания изопропилового спирта**

Авторы исследовали термическое и каталитическое обезвоживание изопропанола в интервале температур от 100 до 180°C и давлений от 8 до 23 мм рт. ст. Каталитическая реакция на разных окислах имеет нулевой порядок по отношению к спирту, она ингибируется водой и ацетоном, но не ингибируется пропиленом. Алюмосиликатные катализаторы имеют лучшую активность чем чистые кремнезем и глинозем. В статье предложены кинетический закон и механизм реакции.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 583
Д.К. 547.263 : 542.936 : 531.3

С. Киршнер, К. Магнелл и К. Х. Пирсон: **Применение дисперсии оптического вращения к определению эффекта Пфейффера у металлических ионов и оптически неактивных лигандов.**

Представлены новые данные относительно применения оптического вращения для определения эффекта Пфейффера в водных и неводных средах.
Изучен эффект замены металлического иона и применение метода дисперсии оптического вращения в спектрополяриметрической титриметрии в целях определения металлических ионов, кислот и оснований, и лигандов, являющихся оптически активными или неактивными, а также соотношения лиганд — металлический ион.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 588
Д.К. 535.563 : 546.3/9—128 : 543.42

Г. Паннетье: **Новый способ анализа реакций твердые частицы — газ — термоманометрия с дифференциальным измерением — и его применение к изучению влияния предварительного зарождения на разложение гидратов сульфата бериллия.**

В первой части работы, автор представляет принципы термоманометрии с дифференциальным измерением, экспериментальное осуществление термоманометрического устройства, а также его комбинирование с термодифференциальным анализом.
Новый метод был применен к изучению последовательных переходов в процессе обезвоживания тетрагидрата сульфата бериллия. С этой целью были исследованы технические образцы $Be\,O_4\,4H_2O$, перекристаллизованный и промытый сульфат, а также $Be\,O_4\,4H_2O$ с добавкой серной кислоты. Исследование при помощи этого метода выявило новое явление в химии этих продуктов присоединения, а именно влияние зарождения на изменения состояния.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 592
Д.К. 536.656.083 : 542.921 : 546.431'226

А. Попеску, А. Сабо и И. В. Николеску: **Каталитическая активность системы $MoO_3 — e_2O_3$ в процессе окисления метилового спирта в формальдегид.**

Исследование отмечает оптимальную область активностей катализатора, соответствующей содержанию в 77—81% MoO_3 или значению соотношения между количеством атомов Mo/ e 1,8—2,4 для следующих реакционных условий: температура = 300°C; объемная скорость об = 8НЛ смеси/г. катализатора. час — 1; соотношение воздух/CH_3OH = 15/1. В области активности работает и катализатор, используемый в промышленной установке (Монтекатини). Изучена реальная активность катализаторов с содержанием 60—85% MoO_3 в зависимости от температуры (220—300°C) и объемной скорости (4—8 Нл/г. катализатора. час —1).
Кажущаяся энергия активации, вычисленная из кинетики реакции, приблизительно равная (10 ккал/моль) для реакции восстановления, как и для окисления катализатора.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 602
Д.К. 542.973 : 542.943.7 : 547.261

Ст. Анастасиу, Р. Иордэнеску, А. Ангелеску, Э. Думитреску и С. Павел: **Использование глюконата в смесях моющих веществ.**

Глюконат натрия рекомендован как и добавка к моющим растворам благодаря его способности преимущественно комплексировать ионы железа. Внесение глюконата в моющие композиции, однако требует его предварительную очистку, после чего он может быть использован аналогично обычным кондиционирующим добавкам.
Указан способ очистки глюконата, разработан авторами и его комплексирующая эффективность в моющих смесях.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 607
Д.К. 661.185.1 : 661.733.47

И. Дульднер, Д. Гоидеа: **Синтез хлорфторированных производных метана.**

В статье описаны результаты опытов для разработки технологии получения дифтордихлорметана и дифторманохлорметана периодическим и непрерывным способами.
Представлены также главные аспекты областей применения, номенклатуры, свойств и методов получения хлорфторированных производных метана.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 611
Д.К. 547.412.116.23.07

И. Самоил: **Улавливание и использование фтора на суперфосфатных установках**

Описаны установки, используемые для улавливания и связывания фтора в виде гексафторкремневой кислоты на химических заводах Валя Кэлугэряскэ и УСАС-Нэводари, рабочие параметры и полученные выходы. Дальше представлены установки для переработки гексафторкремневой кислоты во фторсиликат натрия.
Указываются улучшения, вносимые установкам и технологическим процессам, благодаря чему выходы использования фтора из фосфатного сырья повысились до 13—14%, как и качество фторсиликата натрия, который содержит в настоящее время более 99%.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 615
Д.К. 661.481 : 661.632.262 (498)

Т. Сегэрчану, Г. Фрумосу и Е. Балаеш: **Селекстивное оеаждение индия в виде фосфата из комплексных индий—содержащих растворов.**

Представлено потенциометрическое исследование осаждения индия и главных сопутствующих элементов (Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) в виде фосфатов.
На основе полученных результатов разработан фосфатный метод отделения индия от вышеуказанных элементов. Метод был испытан при получении технического индия из побочных продуктов цветной металлургии.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 622
Д.К. 543.253 : 669.872 : 661.868.2

И. В. Робу: **О некоторых аспектах вопроса очистки и использования сточных вод в химической промышленности.**

Представлены общие уравнения для вычисления фракционирующей колонны, применяемые к системам с пониженной взаимной растворимости. Дается диаграмма для оценки количества равновесий и расхода водяного пара колонны в зависимости от взаимной растворимости растворитель — растворенное вещество. Экспериментальные данные для двух типических систем подтверждают теоретические выводы.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 627
Д. К. 628.543:66.048.37.001.24

Inhalt

L. de MOURGUES, F. PEYRON und Y. TRAMBOUZE,

Das kinetische Studium der Entwässerung des Isopropylalkohols 583

S. KIRSCHNER, K. MAGNELL und K. H. PEARSON,

Die Verwendung der Dispersion der optischen Drehung zur Bestimmung des Pfeiffer-Effektes der Metallionen und optisch inaktiven Ligande 588

G. PANNETIER,

Eine neue Analysentechnik der Reaktionen fest-gas, die Thermomanometrie mit Differenzialmessung und deren Anwendung zum Studium des Einflusses der vorhergehenden Keimung auf die Zersetzung der Hydrate des Berylliumsulfates 592

A. POPESCU, A. SZABO und I. V. NICOLESCU,

Die katalytische Aktivität des Systems $MoO_3 - Fe_2O_3$ im Oxydationsprozess des Methylalkohols zu Formaldehyd ... 602

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A. ANGHELESCU, Z. DUMITRESCU und S. PAVEL,

Die Verwendung des Natriumgluconates in den Waschmittelkompositionen..... 607

I. DULDNER, D. GOIDEA

Die Synthese der chlorfluorierten Methanderivate 611

I. SAMOIL,

Die Abtrennung und Verwertung des Fluors 615

T. SEGĂRCEANU, G. FRUMOSU und E. BALAIES,

Die selektive Fällung des Indiums als Phosphat aus komplexen indiumhaltigen Lösungen 622

I. V. ROBU,

Einige Aspekte der Reinigung und Verwertung der Abwässer aus der chemischen Industrie 627

N. MURGU und. GH. MURGU,

Einige Aspekte der Struktur des Exportes von chemischen Produkten..... 636

H. CĂLDĂRARU, R. OCTAVIAN und A. WOHL,

Die spektrochemische Bestimmung des Bors in hochreinem Trichlorsilan 639

F. JOHAN, M. ZAHARIA, I. ONACA und F. BIAZI,

Dünnschicht — und papierchromatographische Bestimmungsmethode zur Kontrolle der Herstellung von Amid aus Harnstoff und Oleinsäure 643

DOKUMENTIERUNG..... 648

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 657

NEUE BÜCHER 659

L. de Mourgues, F. Peyron und Y. Trambouze: **Das kinetische Studium der Entwässerung des Isopropylalkohols**

Die thermische und katalytische Entwässerung des Isopropanols wurde zwischen 100 und 180°C und bei Drücken von 8—23 mm. Hg. untersucht. Die katalytische Reaktion auf verschiedenen Oxyden hat eine Nullordnung gegenüber dem Alkohol, wird von Wasser und Aceton inhibiert aber nicht von Propan.
Die Aluminosilikatkatalysatoren haben eine bessere Aktivität als das reine Kieselgel oder Tonerde. Es wird ein kinetisches Gesetz und ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 583
D. K. 547.263 : 542.936 : 531.3

S. Kirschner, K. P. Magnell und K. H. Pearson: **Die Verwendung der Dispersion der optischen Drehung zur Bestimmung des Pfeiffer-Effektes der Metallionen und optisch inaktiven Ligande**

Es werden neue Angaben über die Anwendung der Dispersion der optischen Drehung zur Bestimmung des Pfeiffer-Effektes in wässerigen und nichtwässerigen Medien gegeben.
Es wurde der Substitutionseffekt des Metallions untersucht und die Methode der Dispersion der optischen Drehung zur spektropolarimetrischen Titrimetrie angewendet zwecks Bestimmung der Metallionen, der optisch aktiven und inaktiven Säuren, Basen und Ligande, sowie des Verhältnisses Ligand-Metallion.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 588
D. K. 535.563 : 546.3/9—128 : 543.42

G. Pannetier: **Eine neue Analysentechnik der Reaktionen fest-gas, die Thermomanometrie mit Differenzialmessung und deren Anwendung zum Studium des Einflusses der vorhergehenden Keimung auf die Zersetzung der Hydrate des Berylliumsulfates**

Im ersten Teil der Arbeit legt der Verfasser die Prinzipien der Thermomanometrie mit Differenzialmessung dar, sowie die experimentelle Herstellung des Thermomanometers und seine Kupplung mit der thermischen Differenzialanalyse.
Die neue Methode wurde zum Studium der sukzessiven Transitionen während der Entwässerung des Tetrahydrats des Berylliumsulfates angewandt. Zu diesem Zweck wurden reines technisches $BeSO_4.4\,H_2O$ umkristallisiertes und gewaschenes $BeSO_4.4\,H_2O$ sowie $BeSO_4.4\,H_2O$ mit Schwefelsäurezusatz untersucht. Das Studium ermöglichte die Hervorhebung eines neuen Phänomens in der Chemie dieser Additionsprodukte, u.zw. den Einfluss der Keimung auf die Zustandsveränderungen.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 592
D. K. 536.656.083 : 542.921 : 546.431'226

A. Popescu, A. Szabo und I. V. Nicolescu: **Die katalytische Aktivität des Systems MoO_3— Fe_2O_3 im Oxydationsprozess des Methylalkohols zu Formaldehyd**

Das Studium zeigte ein optimales Gebiet der Aktivität, die einem Gehalt von 77—81% MoO_3 oder einem Wert des Verhältnisses Mo/Fe 1,8—2,4 entspricht, für folgende Reaktionsbedingungen: Temperatur = 300°C, Raumgeschwindigkeit = 8 N. Liter Gemisch/g. Katalysator h^{-1}; Luft CH_3OH = 15/l.
In dieses Aktivitätsgebiet gehört auch der in der grosstechnischen Anlage verwendete Katalysator (Montecatini). Es wurde die reelle Aktivität der Katalysatoren mit verschiedenen Zusammensetzungen 60—85% MoO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur (220°— 300°C) und der Raumgeschwindigkeit (4—8 N. Liter/g. Katalysator h^{-1}) untersucht.
Die scheinbare Aktivierungsenergie, die aus der Reaktionskinetik berechnet wurde, ist fast die gleiche (10 Kcal/Mol) sowohl für die Reduktions-, als auch für die Oxydationsreaktion des Katalysators.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 602
D. K. 542.973 : 542—943.7 : 547.261

St. Anastasiu, R. Iordănescu, A. Anghelescu, Z. Dumitrescu, und S. Pavel: **Die Verwendung des Natriumgluconats in den Waschmittelkompositionen**

Das Natriumgluconat ist als Zusatz zu den Waschbädern dank seiner Fähigkeit, vorzugsweise die Eisenionen zu komplexieren, geeignet. Die Einführung von Gluconat in die Waschmittelkompositionen benötigt seine vorhergehende Reinigung; danach ist seine Verwendung von den üblichen Konditionierungszusätzen nicht verschieden.
Es wird das von den Verfassern ausgearbeitete Reinigungsverfahren des Gluconats sowie dessen Eigenschaften als Komplexiermittel in den Waschmittelkompositionen, dargelegt.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 607
D. K. 661.185.1 : 661.733.47

I. Duldner, D. Goidea: **Die Synthese der chlorfluorierten Methanderivate**

Im Artikel sind die Ergebnisse der Versuche zur Ausarbeitung einer Herstellungstechnologie für Difluordichlormethan und Difluormonochlormethan in kontinuierlichem und diskontinuierlichem System dargelegt. Es werden gleichfalls die wichtigsten Aspekte der Anwendungsgebiete, Nomenklatur Eigenschaften und Erzeugungsmethoden der chlorfluorierten Methanderivate erörtert.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 611
D. K. 547.412.116.23.07

I. Samoil: **Die Abtrennung und Verwertung des Fluors**

Der Verfasser beschreibt die Anlagen zur Abtrennung des Fluors als Hexafluokieselsäure im chemischen Werk Valea Călugăreasă sowie im Werk USAS — Năvodari, deren Arbeitsparameter und die erzielten Ausbeuten.
Weiter werden die Anlagen zur Verarbeitung der Hexafluokieselsäure in Natriumfluosilikat beschrieben und die Verbesserungen der Anlagen und technologischen Prozesse dargelegt, die zu einer Erhöhung der Verwertungsausbeuten des Fluors aus den phosphatischen Rohstoffen auf 13—14% führten. Die Qualität des Natriumfluosilikats wurde ebenfalls verbessert, das zur Zeit erzeugte Produkt enthält über 99% Na_2SiF_6.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 615
D. K. 661.481 : 661.632.262 (498)

T. Segărceanu, G. Frumosu und E. Balaieş: **Die selektive Fällung des Indiums als Phosphat aus komplexen indiumhaltigen Lösungen**

Es wird ein potentiometrisches Studium der Fällung von Indium und dessen wichtigsten Begleitelementen (Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) als Phosphate dargelegt.
Auf Grund der erzielten Ergebnisse wurde eine Trennungsmethode des Indiums von den obenerwähnten Elementen als Phosphat ausgearbeitet, welche zur Herstellung des technischen Indiums aus den Nebenprodukten der Nichteisenmetallurgie diente.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 622
D. K. 543.253 : 669.872 : 661.868.2

I. V. Robu: **Einige Aspekte der Reinigung und Verwertung der Abwässer aus der chemischen Industrie**

Es werden allgemeine Gleichungen für die Berechnung der Fraktionierungskolonne der Systeme mit geringer reziproker Löslichkeit abgeleitet. Der Verfasser gibt ein Diagramm zur Bewertung der Gleichgewichtsanzahl und des Dampfverbrauches der Kolonne in Abhängigkeit von den reziproken Löslichkeiten Lösungsmittel — gelöster Stoff. Die experimentellen Angaben für zwei typische Systeme bestätigen die theoretischen Beziehungen.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 627
D. K. 628.543 : 66.048.37.001.24

Sommaire

L. de MOURGUES, F. PEYRON et Y. TRAMBOUZE,

Etude cinétique de la deshydratation de l'alcool isopropylique 583

S. KIRSCHNER, K. MAGNELL et K. H. PEARSON,

Application de la dispersion de la rotation optique à la détermination de l'effet Pfeiffer des ions métalliques et des ligands optiquement inactifs..... 588

G. PANNETIER,

Une nouvelle technique d'analyse des réactions solide-gaz. La thermomanométrie à mesure différentielle et son application à l'étude de l'influence de la germination préalable sur la décomposition des hydrates de sulfate de beryllium..... 592

A. POPESCU, A. SZABO et I. V. NICOLESCU,

Activité catalytique du système MoO_3-Fe_2O_3 dans le processus d'oxydation de l'alcool méthylique en aldéhyde formique... 602

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU A. ANGHELESCU, Z. DUMITRESCU et S. PAVEL,

Utilisation du gluconate de sodium dans les mélanges détergents 607

I. DULDNER, D. GOIDEA,

Synthèse des dérivés chlorofluorés du méthane 611

I. SAMOIL,

Capture et valorisation du fluor dans les installations de superphosphate ... 615

T. SEGĂRCEANU, G. FRUMOSU et E. BALAIEŞ,

Précipitation sélective de l'indium sous forme de phosphate à partir de solutions complexes contenant de l'indium... 622

I. V. ROBU,

Certains aspects du problème de l'épuration avec récupération des eaux résiduaires de l'industrie chimique 627

N. MURGU et GH. MURGU,

Quelques aspects de la structure de l'exportation des produits chimiques..... 636

H. CĂLDĂRARU, R. OCTAVIAN et A. WOHL,

Analyse spcetrochimique du bore du trichlorosilane de haute pureté..... 639

F. JOHAN, M. ZAHARIA, I. ONACA et F. BIAZI,

Méthodes d'analyse chromatographique en couche mince et sur papier pour le contrôle de la préparation de l'amide à partir de l'urée et de l'acide oléique..... 643

DOCUMENTATION 648

INFORMATIONS ECONOMIQUES.... 657

LIVRES NOUVEAUX..... 659

L. de Mourgues, F. Peyron et Y. Trambouze : **Etude cinétique de la deshydratation de l'alcool isopropylique**

La déshydratation thermique et catalytique de l'isopropanol a été étudiée entre 100 et 180°C et à des pressions situées entre 8 et 23 mm. col. Hg. La réaction catalytique sur différents oxydes est de l'ordre zéro par rapport à l'alcool; elle est inhibée par l'eau et par l'acétone mais n'est pas inhibée par le propène. Les catalyseurs aluminosiliciques ont une activité supérieure à celle de la silice ou de l'alumine pures. Dans le travail on propose une loi cinétique et un mécanisme.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 583
C. D. 547.263 : 542.936 : 531.3

S. Kirschner, K. P. Magnell et K. H. Pearson: **Application de la dispersion de la rotation optique à la détermination de l'effet Pfeiffer des ions métalliques et des ligands optiquement inactifs**

On présente de nouvelles données relatives à l'application de la dispersion de la rotation optique à la détermination de l'effet Pfeiffer, en milieux aqueux ou non aqueux.
On a étudié l'effet du remplacement de l'ion métallique et on a appliqué la technique de dispersion de la rotation optique à la titrimétrie spectropolarimétrique, en vue de déterminer les ions métalliques, les acides et les bases optiquement actifs ou inactifs, les ligands optiquement actifs ou inactifs et le rapport ligand-ion métallique.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 588
C. D. 535.563 : 546.3/9—128 : 543.42

G. Pannetier : **Une nouvelle technique d'analyse des réactions solide-gaz. La thermomanométrie à mesure différentielle et son application à l'étude de l'influence de la germination préalable sur la décomposition des hydrates de sulfate de beryllium**

Dans la première partie du travail, l'auteur présente les principes de la thermomanométrie à mesure différentielle. On décrit la réalisation expérimentale du dispositif thermomanométrique ainsi que son couplage à l'analyse thermique différentielle.
La nouvelle méthode, a été appliquée à l'étude des transitions successives qui apparaissent au cours de la déshydratation du tétrahydrate du sulfate de beryllium. Dans ce but on a étudié des échantillons de $BeSO_4.4\,H_2O$ commercial pur, de $BeSO_4.4\,H_2O$ recristallisé et lavé et de $BeSO_4.4\,H_2O$ avec addition d'acide sulfurique. L'étude effectuée par cette méthode a permis de mettre en évidence un nouveau phénomène dans la chimie de ces composés d'addition: l'influence des phénomènes de germination sur les changements d'état.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 592
C. D. 536.656.083 : 542.921 : 546.431'226

A. Popescu, A. Szabo et I. V. Nicolescu: **Activité catalytique du système MoO_3— Fe_2O_3 dans le processus d'oxydation de l'alcool méthylique en aldéhyde formique**

L'étude effectuée met en évidence un champ optime d'activité correspondant aux compositions ayant de 77 à 81% MoO_3 ou des valeurs du rapport entre le nombre d'atomes Mo/Fe compris entre 1,8 et 2,4 pour les conditions de réaction suivantes: température = 300°C; V = 8 N. l mélange/g. cat. h; air/CH_3OH = 15/l. Dans ce champ d'activité s'encadre aussi le catalyseur employé dans l'installation industrielle (Montecatini). On a étudié l'activité réelle des catalyseurs ayant des compositions diverses de 60 à 85% MoO_3 en fonction de la température (de 220 à 300°C) et à la vitesse volumétrique (de 4 à 8 N.l/g. cat. h.).
L'énergie apparente d'activation déduite de la cinétique de réaction est à peu près la même (10 kcal/mole) aussi bien pour la réaction de réduction que pour la réaction d'oxydation du catalyseur.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 602
C. D. 542.973 : 542.943.7 : 547.261

St. Anastasiu, R. Iordănescu, A. Anghelescu, Z. Dumitrescu, S. Pavel: **Utilisation du gluconate de sodium dans les mélanges détergents**

Le gluconate de sodium est indiqué comme adjuvant dans les bains de lavage grâce à sa capacité de complexer de préférence les ions de fer. L'introduction du gluconate dans les compositions détergentes exige toutefois une purification préalable de ce produit mais par la suite son traitement ne diffère pas de celui des adjuvants de conditionnement usuels.
On présente le procédé de purification du gluconate mis au point par les auteurs et on montre l'efficacité du gluconate comme complexant dans les mélanges détergents.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 607
C. D. 661. 185.1 : 661.733.47

I. Duldner et D. Goidea: **Synthèse des dérivés chlorofluorés du méthane**

On décrit les résultats des expériences effectuées en vue d'élaborer la technologie de fabrication du difluorodichlorométhane en système discontinu et continu. On présente, de même, les principaux aspects relatifs au domaine d'application, la nomenclature, les propriétés et les méthodes d'obtention des dérivés chlorofluorés du méthane.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 611
C. D. 547. 412.116.23.07

I. Samoil : **Capture et valorisation du fluor dans les installations de superphosphate**

On décrit les installations utilisées pour la capture du fluor sous forme d'acide hexafluosilicique, à l'usine chimique de Valea Călugărească et à l'USAS de Năvodari et on donne les paramètres de fonctionnement et les rendements obtenus.
On décrit ensuite les installations utilisées pour la transformation de l'acide hexafluosilicique en fluosilicate de sodium. On présente les améliorations apportées aux installations et aux processus technologiques grâce auxquelles les rendements de valorisation du fluor à partir de la matière première phosphatée ont augmenté de 13 à 14% et la qualité du fluosilicate de sodium s'est améliorée, le produit obtenu actuellement ayant une teneur de plus de 99% Na_2SiF_6.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 615
C. D. 661.481 : 661.632.262 (498)

T. Segărceanu, G. Frumosu, E. Balaies: **Précipitation sélective de l'indium sous forme de phosphate à partir de solutions complexes contenant de l'indium**

On présente l'étude potentiométrique de la précipitation de l'indium et des principaux éléments l'accompagnant (Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) sous forme de phosphates.
Sur la base des résultats obtenus, on a élaboré une méthode de séparation de l'indium des éléments mentionnés ci-dessus, qui a été vérifiée dans l'obtention de l'indium technique à partir des sous-produits de la métallurgie non-ferreuse.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 622
C. D. 543.253 : 669.872 : 661.868.2

I. V. Robu : **Certains aspects du problème de l'épuration avec récupération des eaux résiduaires de l'industrie chimique**

On déduit des équations générales qui permettent de calculer la colonne de fractionnement des systèmes à faible solubilité réciproque.
On présente un diagramme qui permet d'évaluer le nombre d'équilibres et la consommation en vapeur de la colonne, en fonction des solubilités réciproques solvant-soluté. Les données expérimentales pour deux systèmes typiques confirment les relations théoriques déduites.

Rev. Chim. 17, nr. 10, p. 627
C- D. 628.543 : 66.048.37.001.24

L. de Mourgues, F. Peyron şi Y. Trambouze*

STUDIUL CINETIC AL DESHIDRATĂRII ALCOOLULUI IZOPROPILIC**

Deshidratarea alcoolilor a făcut obiectul unui mare număr de lucrări, rezumate de către Winfield în 1960 [1]. Principalele probleme studiate sînt: mecanismul de reacţie şi natura centrilor activi ai catalizatorilor. Rezultate numeroase au fost obţinute cu alcool etilic, foarte puţine cu alcool izopropilic; în cele ce urmează se vor rezuma studiile efectuate cu alcool etilic.

Dacă acţiunea inhibitoare a apei este admisă de cea mai mare parte a autorilor, explicaţiile date par puţin satisfăcătoare [1, 4, 5]. Mecanismele propuse fac apel fie la reacţii consecutive, fie la reacţii simultane [1, 8], dar nu ţin seamă de rolul pe care îl are apa, ceea ce pînă în prezent nu a fost încă lămurit.

În ceea ce priveşte catalizatorii, nu se cunoaşte încă dacă centrii acizi intervin sau nu în reacţie. Topcieva [7] este de părere că protonii alumosilicelor nu au un rol apreciabil în reacţie, pe cînd Dzisko şi colaboratorii [9] susţin că viteza de deshidratare a alcoolului izopropilic depinde în primul rînd de aciditatea catalizatorului: deci este vorba de un proces acidobazic.

În lucrarea de faţă s-a încercat să se rezolve problemele expuse, studiind cinetica deshidratării pe diverşi oxizi şi pe o alumosilice, tratată în diferite moduri.

Metoda experimentală

Autorii au utilizat tehnica dinamică folosind un reactor diferenţial, cu dozarea produselor de reacţie prin cromatografie în fază de vapori. Aparatul este prezentat schematic în figura 1. El este format dintr-un microreactor, în care s-a introdus circa 0,1 g catalizator şi care este fixat într-un cuptor a cărui temperatură poate fi reglată. Două barbotoare, unul care conţine alcool şi celălalt apă, permit să se trimită în reactor una dintre cele două substanţe, sau amîndouă, la presiuni parţiale definite de temperatura termostatelor, în care sînt introduse barbotoarele.

Gazul de antrenare este gazul purtător întrebuinţat în aparatul cromatografic cuplat cu microreactorul. Un by-pass permite să se analizeze gazele înainte şi după reacţie.

Coloana utilizată are 1 m lungime şi este umplută cu Carbowax 20 M. Ea este menţinută la 100°C. Debitul este de 0,5 ml/s, volumul injectat de 1 ml, detectorul este cu ionizare cu flacără. În fiecare caz s-a studiat viteza iniţială de formare a propenei (s-a verificat că se formează sub 10% eter, de care nu s-a ţinut seamă), ordinea în raport cu reactantul făcînd să varieze presiunea parţială a alcoolului între 8,5 şi 23 mm col. Hg, şi energia aparentă de activare, într-un interval de temperatură de 60°C şi pentru un grad de conversie sub 0,05.

Date termodinamice şi reacţia termică

Constanta de echilibru a deshidratării alcoolului izopropilic este funcţie de temperatură, după cum reiese din relaţia:

$$\log K_p = 6{,}060 - 1\,950/T,$$

valabilă între 448 şi 523°K (175—250°C) şi presiunea de 1 atm. Deşi condiţiile experimentale în care s-au efectuat determinările sînt diferite, această relaţie arată că deshidratarea este practic totală între 100 şi 180°C.

Pentru a studia reacţia termică s-a utilizat un reactor fără frită mai voluminos decît cel folosit în cazul utilizării catalizatorului (17,3 ml, în loc de 1,5); ambele au fost din sticlă pyrex. Produsele de reacţie sînt propena şi acetona, deci simultan au loc reacţii de deshidratare şi dehidrogenare.

Viteza de formare a propenei la 373°C, plecînd de la o presiune a alcoolului izopropilic de 22 mm col. Hg, este de 10^{-9} moli/s/ml de reactor. Ordinul de mărime este fracţionar şi variază puţin cu temperatura: 0,41 la 373°C, 0,55 la 396°C.

Aceste rezultate duc la concluzia că reacţia nu este omogenă şi că pereţii reactorului (alumosilicat) intervin într-o măsură importantă. Acest fapt este confirmat şi de valoarea energiei de activare, care este de acelaşi ordin ca cea a reacţiilor catalitice.

Deshidratarea catalitică

Autorii au studiat, pe de o parte, diferiţi catalizatori, iar pe de altă parte influenţa diferiţilor factori pe acelaşi catalizator (alumosilice) pentru a determina, în special, natura centrilor activi şi influenţa apei.

* Institutul de cercetări de cataliză al CNRS, Lyon-Villeurbanne, Franţa.

** Lucrare prezentată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

Tabela 1

ACTIVITATEA DIFERIŢILOR OXIZI METALICI, LA 165°C, ÎN REACŢIA DE DESHIDRATARE A ALCOOLULUI IZOPROPILIC

Catalizator	V_{165}°c, moli/s/g	E, kcal/mol	A, m²/g
Silice	$0{,}10 \cdot 10^{-7}$	43,5	650
Alumină	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$	32	230
Oxid de toriu	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	29,5	55
Alumosilice Ketjen cu 25% alumină	$13 \cdot 10^{-7}$	32,5	560
Alumosilice Ketjen cu 13% alumină	$260 \cdot 10^{-7}$	30	700

Tabela 2

VARIAŢIA ACTIVITĂŢII DE DESHIDRATARE ŞI A ACIDITĂŢII BRÖNSTED A UNEI ALUMOSILICE KETJEN CU 13% ALUMINĂ DUPĂ UN TRATAMENT TERMIC DE 16 h LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura de tratare, °C	130	400	453	500	554
$V_{130} \cdot 10^{-7}$ (moli/s/g)	18	18	26	32,5	24,5
Aciditate Brönsted miliechivalent H^+/g [11]	0,75	0,88	1,12	1,37	1,5

Tabela 3

VARIAŢIA ACTIVITĂŢII DE DESHIDRATARE ŞI DE CRACARE, PRECUM ŞI A ACIDITĂŢII BRÖNSTED A ALUMOSILICEI KETJEN CU 13% ALUMINĂ, ÎN CARE PROTONUL CATALIZATORULUI ESTE ÎNLOCUIT CU IONI DE SODIU DIN DIFERITE SĂRURI ALCALINE

Catalizator	V_{180}°c, moli/s/g	E, kcal/mol	Aciditate Brönsted	Na schimbat (meq./g)	Activitate catalitică cracare cumen
Ketjen 13%	$1\,320 \cdot 10^{-7}$	30,6	0,80	0	2
NaCl	$724 \cdot 10^{-7}$	30	0,77	0,18	1,3
$NaCH_3CO_2$	$46 \cdot 10^{-7}$	31,1	0,5	0,55	0,2
Na_2CO_3	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	32,4	0	1,7	0,1
Na_3PO_4	1	29	0	2	0,08

(375°C)

Tabela 4

VITEZELE INIŢIALE DE DESHIDRATARE ŞI ENERGIILE DE ACTIVARE ALE ALUMOSILICELOR, ÎN CARE ALUMINIUL A FOST PROGRESIV ELIMINAT

Catalizator	Al_2O_3, %	V_{100}°c, moli/s/g	Energie de activare, kcal/mol
Ketjen 13% netratat	13	$1{,}90 \cdot 10^{-7}$	30,6
Ketjen tratat cu CCl_4	13	$1{,}39 \cdot 10^{-7}$	31,9
Ketjen tratat cu CCl_4 + acetilacetonă	9,5	$6{,}16 \cdot 10^{-7}$	25
	5,4	$11{,}1 \cdot 10^{-7}$	28
	2,65	$11{,}1 \cdot 10^{-7}$	25
	1,60	$17{,}1 \cdot 10^{-7}$	34,2
	1,30	$13{,}2 \cdot 10^{-7}$	26
	1	$4 \cdot 10^{-7}$	26

Activitatea diferiţilor catalizatori (tabela 1)

Tabela 1 rezumă rezultatele obţinute cu diverşi oxizi metalici la 165°C, din care rezultă că vitezele iniţiale (măsurate prin panta la originea curbei obţinute reprezentînd cantitatea de propenă formată în funcţie de inversul debitului, la temperatură şi presiune parţială constante) sînt extrem de diferite, ceea ce nu se poate explica prin suprafeţele specifice. Ultimul catalizator este evident cel mai activ. Deşi alumosilicele sînt binecunoscute drept catalizatori pentru reacţii de cracare, de izomerizare şi de alchilare, niciodată însă nu a fost semnalată activitatea lor deshidratantă foarte mare; cei mai buni catalizatori recomandaţi în general sînt alumina şi oxidul de toriu, care, după cum rezultă din tabela 1, sînt net inferiori alumosilicelor.

Deoarece alumosilicele sînt cunoscute ca avînd proprietăţi acide, care ar determina activitatea lor catalitică faţă de hidrocarburi, este logic să se aprecieze că aceleaşi proprietăţi explică marea lor activitate deshidratantă. Pentru a verifica această ipoteză, s-au studiat catalizatori de alumosilice, modificîndu-se aciditatea lor prin diferite metode.

Activitatea alumosilicelor tratate diferit

Masa de contact iniţială a fost o alumosilice Ketjen ce conţine 13% alumină care s-a preîncălzit mai întîi, timp de 16 ore, într-un curent de aer la diferite temperaturi, înainte de a i se determina activitatea deshidratantă şi aciditatea Brönsted [11]. Tabela 2 rezumă rezultatele obţinute.

Pentru a realiza un schimb mai mult sau mai puţin avansat s-a înlocuit apoi protonul catalizatorului cu ioni de sodiu, cu ajutorul a diferite săruri alcaline. În tabela 3 se dau rezultatele obţinute.

Ansamblul acestor rezultate duce la două observaţii:

1) activitatea deshidratantă scade cu aciditatea protonică, ceea ce demonstrează că există o legătură strînsă între cei doi factori. Schimbul efectuat plecînd de la clorură de sodiu modifică foarte puţin aciditatea şi activitatea catalizatorului, ceea ce poate explica de ce Topcieva [7] a tras concluzia că activitatea alumosilicelor nu este modificată de către sodiu;

2) în tabela 3, ultima coloană indică activitatea aceloraşi catalizatori în reacţia de cracare a cumenului; se constată că, deşi aceasta este dependentă de aciditate, totuşi variază mult mai puţin decît activitatea de deshidratare.

Aluminiul dintr-un oxid de alumosilice poate fi progresiv eliminat prin tratamente cu ajutorul soluţiilor de acid clorhidric sau de acetilacetonă. Metoda cu acetilacetonă este preferată deoarece nu riscă să introducă în solid ioni de clorură.

În tabela 4 se dau vitezele iniţiale de deshidratare şi energiile de activare ale alumosilicelor, din care aluminiul a fost mai mult sau mai puţin eliminat.

Şi în acest caz nu se pot trage concluzii din variaţiile energiei de activare, dar se constată o variaţie importantă a activităţii deshidratante cu conţinutul în aluminiu, viteza fiind mărită de 9 ori pentru conţinutul optim.

Este interesant de corelat aceste rezultate cu cele obținute de către B a r t h o m e u f [12], după cum rezultă din figura 2. Deși aluminiul a fost eliminat cu acid clorhidric, se observă un paralelism între deshidratare și cracarea cumenului sau a izooctanului.

Trebuie să semnalăm că sub un conținut de 2% alumină catalizatorul nu mai are aciditate protonică puternică.

Concluzii. Rezultatele expuse duc la următoarele observații:

1. Centrii acizi protonici au, evident, un rol important în deshidratare.

2. Raportul alumină: silice are, de asemenea, o mare importanță; activitatea maximă se obține atunci cînd nu mai rămîne decît 2% alumină. Autorii explică acest fapt admițînd că există un alt tip de centri activi, care sînt complementari centrilor acizi și care sînt eliberați prin atacarea aluminiului.

Ambele tipuri de centri acizi sînt necesare, și numărul sau eficacitatea lor este strîns legată de raportul aluminiu: siliciu.

În cele ce urmează se vor prezenta rezultatele unui studiu cinetic ce confirmă această ipoteză.

Studiul cinetic al deshidratării catalitice

Catalizatorul este încălzit direct la temperatura de reacție. Un tratament prealabil la 400°C practic nu modifică rezultatele. Temperaturile de reacție au fost astfel alese, încît gradul de conversie nu depășește 0,01.

Influența presiunii parțiale a alcoolului izopropilic

Studiul influenței presiunii inițiale a alcoolului izopropilic a dus la rezultatele prezentate în tabela 5.

Tabela 5

INFLUENȚA PRESIUNII INIȚIALE A ALCOOLULUI IZOPROPILIC LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, °C / Alcool izopropilic presiune, mm col. Hg	165	180	220
8,4	127	177	303
22,2	130	253	612
29,4	132	272	708
42,1	128	280	867

Curba: $\log V_0 = f(\log p_0)$ este redată în figura 3, de unde rezultă că reacția de deshidratare este de ordinul zero la temperaturi sub 165°C. Peste această temperatură, ordinul reacției devine fracționar și tinde spre 1, fără să atingă totuși această valoare la 220°C. Ca urmare a acestui studiu, s-au fixat temperaturile de lucru sub 160°C și, din motive practice, s-au fixat presiunile inițiale ale alcoolului izopropilic la 8,6 mm col. Hg, corespunzînd unei temperaturi a saturatorului de 0°C, și 23 mm col. Hg, corespunzînd la 15°C. În aceste condiții, pentru temperaturi cuprinse

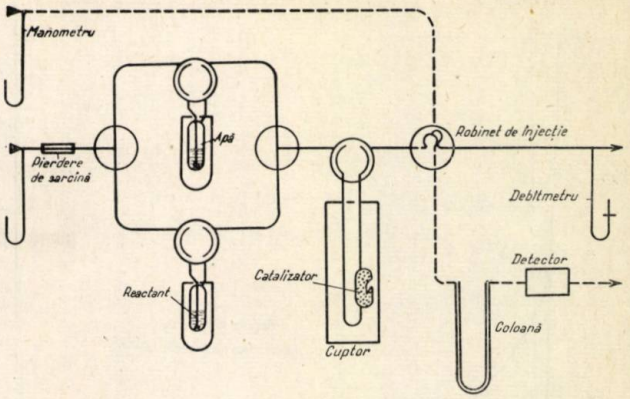


Fig. 1. Reprezentarea schematică a aparatului utilizat.

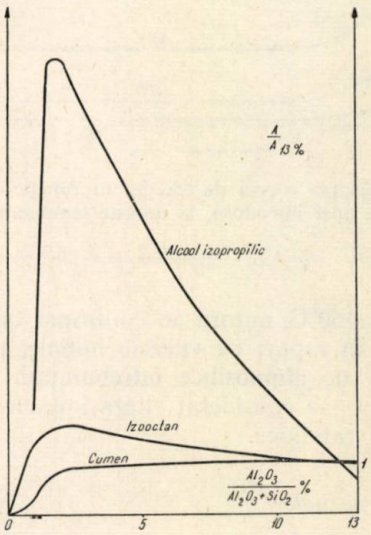


Fig. 2. Variația activității de deshidratare a alcoolului izopropilic și a activității de cracare a cumenului și a izooctanului pe probe de alumosilice în care aluminiul a fost eliminat treptat cu HCl (rezultatele lui B a r t h o m e u f) [12].

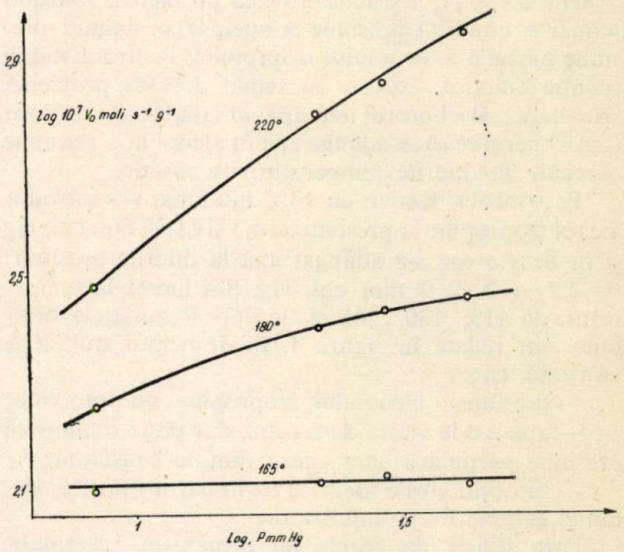


Fig. 3. Variația log V_0 în funcție de logaritmul presiunii parțiale a alcoolului izopropilic la 165, 180 și 220°C.

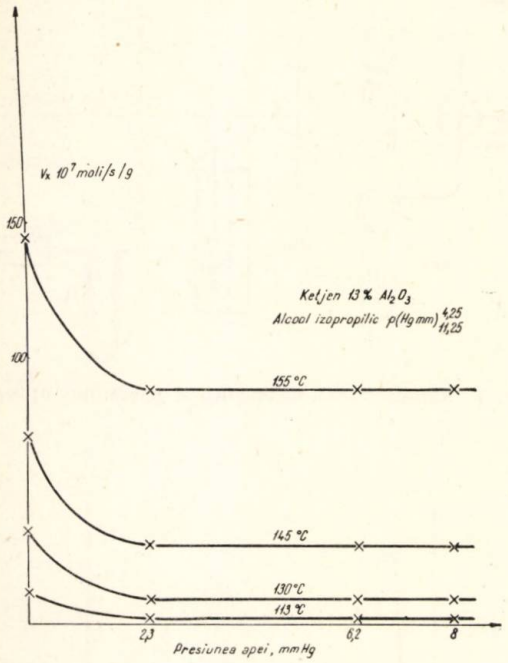


Fig. 4. Variaţia vitezei de reacţie, în funcţie de presiunea apei introduse, la diferite temperaturi.

între 100 şi 160°C, autorii au confirmat ordinul zero al reacţiei, în raport cu vitezele iniţiale, pentru toţi catalizatorii de alumosilice întrebuinţaţi.

De aceea, s-a considerat viteza iniţială ca măsură a activităţii catalitice.

Influenţa propenei

S-a adăugat alcoolului izopropilic propenă, la o presiune parţială de 80 mm col. Hg. Variaţiile de viteză observate au fost neînsemnate.

Influenţa apei

D o h s e [4] a studiat această problemă, folosind numai o anumită presiune a apei, la o singură presiune parţială a alcoolului izopropilic. Pentru a stabili ecuaţia cinetică, autorii au reluat această problemă sistematic. Barbotorul cu apă al aparatului utilizat (fig. 1) permite să se adauge apă în alcool la o presiune oarecare la diferite temperaturi de reacţie.

Pe o probă Ketjen cu 13% alumină, s-a introdus alcool izopropilic la presiuni de 4,3 şi 11,25 mm col. Hg şi în fiecare caz s-a adăugat apă la diferite presiuni: 0—2,3; 6,2 şi 9 mm col. Hg. S-a lucrat la temperaturi de 113, 130, 145 şi 155°C. Rezultatele obţinute sînt redate în figura 4. În domeniul studiat se constată că:

— presiunea alcoolului izopropilic nu intervine;

— apa scade viteza de reacţie, dar peste o anumită presiune parţială a apei viteza rămîne constantă;

— se obţin curbe identice ca în cazul folosirii aluminei gamma drept catalizator.

Pare dificil de admis un mecanism Langmuir, cu adsorbţie concurentă a alcoolului şi a apei pe aceiaşi centri.

Conform rezultatelor anterioare, este mai logic să se admită că există două tipuri de centri:

a) centri A, pe care alcoolul formează un intermediar adsorbit, şi care sînt saturaţi de către alcoolul izopropilic la presiuni scăzute, chiar de 4,25 mm col. Hg;

b) centri W, pe care este adsorbită apa şi care sînt saturaţi imediat ce presiunea parţială atinge circa 2 mm col. Hg.

Diferitele etape ale reacţiei ar fi:

$$C_3H_7OH + A \rightarrow A - C_3H_7OH \rightarrow$$

$$\rightarrow W - H_2O + C_3H_6 \rightleftarrows H_2O$$

În lipsa apei din reacţie (viteza iniţială), viteza este probabil cea de descompunere a complexului $A - C_3H_7OH$.

La adăugarea apei, viteza descreşte, apoi atinge o valoare constantă. De fiecare dată cînd un mol de $A - C_3H_7OH$ se descompune, trebuie ca şi un mol de $W - H_2O$ să se descompună, pentru a elibera centrul W, astfel încît acesta să poată primi apa ce provine din descompunerea complexului alcoolic; în acest caz viteza trebuie să fie determinată de viteza de descompunere a $W - H_2O$.

Legea cinetică care exprimă acest lucru este:

$$V = \frac{dC_3H_6}{dt} = \frac{k_A B_A \theta_A}{1 + k_W B_W \theta_W}$$

în care:

B_A şi B_W reprezintă numărul total de centri ocupaţi de alcool şi de apă;

θ_A şi θ_W — acoperirea centrilor respectivi.

Influenţa temperaturii

Rezultatele date de literatura de specialitate sînt în dezacord, după cum rezultă din tabela 6.

Diferenţa între ultimele două valori este explicată de către D o h s e, prin căldura de desorbţie a apei, care este de 13 kcal/mol. Valoarea de 16 kcal/mol găsită la 350°C se poate explica similar. La 350°C, viteza de descompunere este în mod normal de ordinul 1 faţă de alcoolul izopropilic, iar energia aparentă de activare este diferenţa între energia de activare adevărată (25 kcal/mol) şi căldura de adsorbţie a alcoolului izopropilic.

Căldura de adsorbţie fizică a alcoolului izopropilic este dată aproximativ de către căldura de lichefiere, care este de 10 kcal/mol.

Tabela 6

VALORI ALE ENERGIEI DE ACTIVARE INDICATE DE LITERATURA DE SPECIALITATE

Fosfat tricalcic	262—297°C	37,8 kcal/mol	[1p 134]
Alumină	350°C	16 kcal/mol	[6]
Alumină	105—145°C	26 kcal/mol	[4]
Alumină	170—200°C	39 kcal/mol	[4]

Rezultatele obținute de autori în ceea ce privește energia de activare sînt redate în tabele.

Valorile găsite nu permit să se tragă unele concluzii.

În cazul silicei, energia de activare este relativ ridicată (43,5 kcal/mol); aceasta permite să se presupună că natura centrilor sau a etapelor de reacție ar fi diferită față de alumosilice, ceea ce ar explica și diferența de 14 kcal/mol observată.

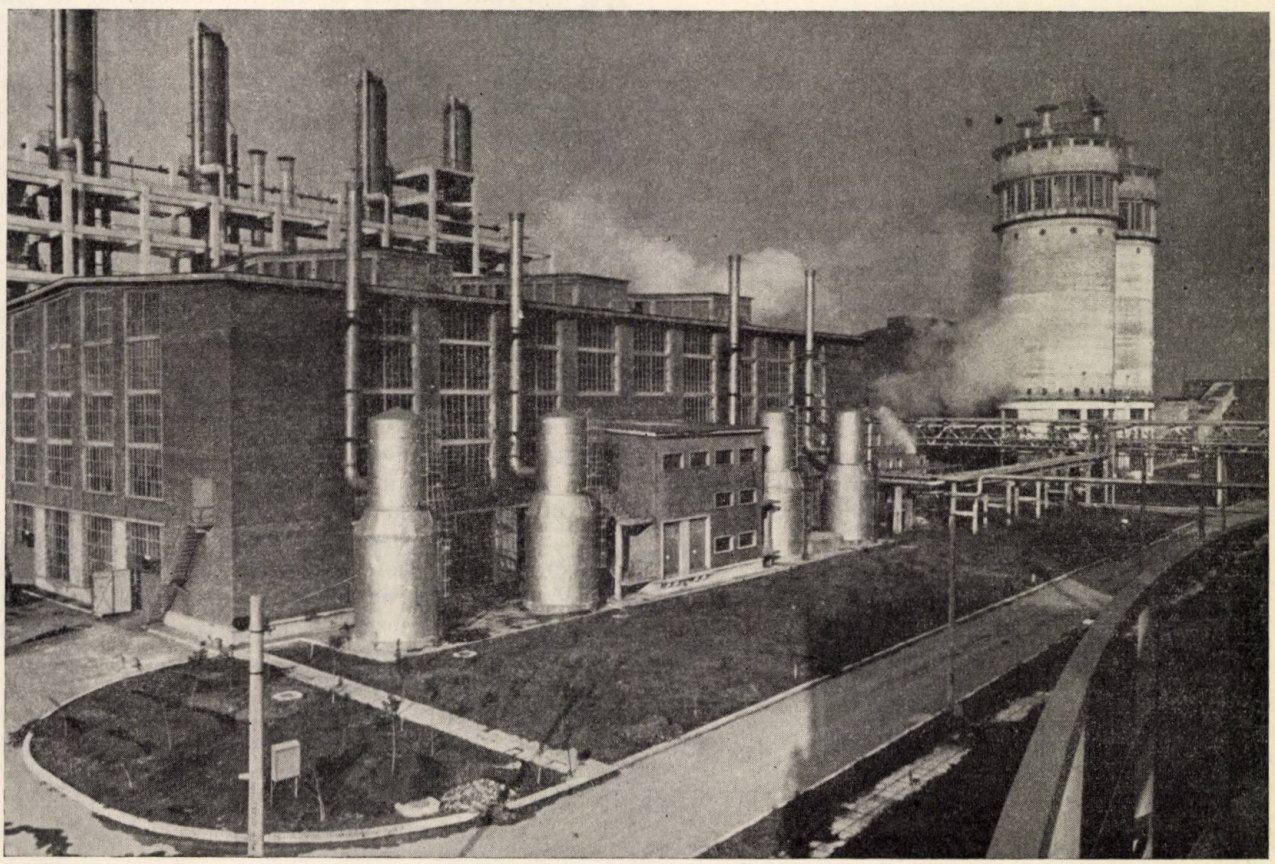
Se menționează că măsurătorile au fost efectuate în condiții în care ordinul de reacție este nul în raport cu reactantul.

Concluzii

Autorii au arătat că în domeniul de temperatură cercetat (100—180°C) oxizii alumosilicei sînt, evident, cei mai buni catalizatori de deshidratare a alcoolului izopropilic. Centrii acizi intervin, foarte probabil, în această reacție, dar pentru a explica cele observate — în special efectul apei și variația activității în funcție de scăderea procentului de alumină din oxizii micști — trebuie să se presupună existența unui alt tip de centri pe care se chemisoarbe apa. Această ipoteză a permis autorilor să dea o lege cinetică coerentă.

Bibliografie

1. Winfield, M. E. În: Catalysis, P. H. Emmett, 7, Reinhold, New York, 1960, p. 93.
2. Winfield, M. E. În: Catalysis, P. H. Emmett, 7, Reinhold, New York, 1960, p. 73.
3. Peyron, F. Thèse, Lyon, 1964.
4. Dohse, H. și Kalberer, W. Z. În: Physik. Chim. B 5, 1924, p. 131.
5. Vasserberg, I. Prétirage 54. Al III-lea Congres internațional de cataliză, Amsterdam, 1964.
6. Bork, A. K. și Tolstopyatowa, A. A. În: Acta Physicochem. U.R.S.S., 8, 1938, p. 603.
7. Topcieva, K. V. și Smirnova, I. V. Advances in Catalysis, IX, 1957, p. 799.
8. Ralek, M. și Grubner, O. Al III-lea Congres internațional de cataliză, 2, 1964, p. 1 303.
9. Dzisko, Borisova și Kotsarenko. În: Kinetics and Catalysis, 3, 1962, p. 633.
10. Misono, Saito și Yoneda, Al III-lea Congres international de cataliză, 1, 1964, p. 408.
11. Barthomeuf, D. Thèse, Lyon, 1963.
12. Barthomeuf, D. În: C. R. Acad. Sci., Paris, 259, 1964, p. 3 520.
13. de Mourgues, L., Fichet, M. și Chassaing, G. În: Bull. Soc. Chim. France 1962, p. 1 918.



Combinatul de îngrășăminte azotoase — Piatra Neamț. Vedere parțială.

S. Kirschner, K. Magnell şi K. H. Pearson*

APLICAREA DISPERSIEI ROTAŢIEI OPTICE LA DETERMINAREA EFECTULUI PFEIFFER A IONILOR METALICI ŞI A LIGANZILOR OPTIC INACTIVI**

Prin adăugarea unui complex racemic de anumit tip (de exemplu *D,L*—[Zn(*o*-phen)$_3$](NO$_3$)$_2$ la soluţia unei substanţe optic active (de exemplu *d*-α-bromcamfor-π-sulfonat de amoniu), rotaţia optică observată suferă o variaţie importantă. Această modificare este cunoscută sub denumirea de « efect Pfeiffer » şi a fost observată în cazul multor sisteme complexe. S-a observat că acest efect apare în cazul unor dizolvanţi neapoşi (de exemplu dimetilformamida şi acidul acetic glacial) şi că alte substanţe, în afară de *d*-α-bromcamfor-π-sulfonatul de amoniu, pot constitui un « mediu de coordinare » optic activ. De asemenea s-a studiat efectul schimbării ionului metalic asupra dispersiei rotaţiei optice a efectului Pfeiffer. Aplicarea dispersiei rotaţiei optice în studiul efectului Pfeiffer s-a dovedit deosebit de eficace. Această metodă constituie un important mijloc de determinare analitică a ionilor metalici şi a liganzilor optic activi sau inactivi.

Tabela 1

SISTEME CARE NU PREZINTĂ EFECTUL PFEIFFER

Complexul*	Mediul optic activ de coordinare (compus neutru sau ion)	Dizolvant
[Zn(bzac)$_2$]°	*d*-camfor	etanol
[Ni(en)$_3$] Cl$_2$	*d*-cromcamforsulfonat	apă
[Zn(TTA)$_2$]°	*d*-camfor	etanol
[Ni(dipy)$_3$] Cl$_2$	3-(*d*)-bromcamfor	etanol
[Ni(dipy)$_3$] Cl$_2$	acid *d*-camforic	etanol
1 NiCl$_2$: 3 dipyam	3-(*d*)-bromcamfor	etanol
1 Zn (NO$_3$)$_2$: 2 terpy	*d*-bromcamforsulfonat	apă
[Fe(*o*-phen)$_3$](ClO$_4$)$_2$	*d*-KSbO tartrat	apă
[Zn(bzac)$_2$](NO$_3$)$_2$	3-(*d*)-bromcamfor	etanol
[Cu(ETTA)](C$_2$H$_3$O$_2$)$_2$	*d*-bromcamforsulfonat	apă
[Ni(pybim)$_3$]Cl$_2$	acid *d*-camforic	etanol-apă
[Cu(terpy)$_2$](NO$_3$)$_2$	*d*-bromcamforsulfonat	apă
[Al(TS$_2$)]I$_3$	*d*-bromcamforsulfonat	apă

* Prescurtări: bzac = benzoilacetonat; en = etilendiamină;
TTA = tenoiltrifluoroacetonat;
dipy = 2,2′-dipiridil; dipyam = 2,2′-dipiridilamină;
terpy = 2,2′,2″-terpiridil;
ETTA = etandiilidentetratiotetraacetat;
pybim = 2-(2-piridil)benzimidazolină;
TS$_2$ = *bis*(salicilaldehid)trietilentetraamină;
o-phen = ortofenantrolină.

Tabela 2

ALTE SISTEME CARE NU PREZINTĂ EFECTUL PFEIFFER

Complexul *	Mediul de coordinare optic activ (compus neutru sau ion)	Dizolvant	Bibliografia
[Zn(*o*-phen)$_3$]SO$_4$	diclormetil-*d*-cinchonina	apă	[2]
[Zn(en)$_2$]$^{++}$	*d*-camforsulfonat	apă	[1]
[Zn(en)$_3$]$^{++}$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[8]
[Zn(*o*-phen)$_3$]$^{++}$	*d*-bromcamforsulfonat	metanol	[8]
1ZnSO$_4$: 4pyox	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[4]

* Prescurtări: *o*-phen = ortofenantrolina; en = etilendiamina.

P. Pfeiffer şi colaboratorii [1—3] au observat în 1931 că adăugarea ortofenantrolinei (*o*-phen) la o soluţie care conţine *d*-bromcamforsulfonat de zinc duce la o modificare importantă a rotaţiei optice a soluţiei.

Se formează un complex între zinc şi *o*-fenantrolina şi această modificare a rotaţiei unui « mediu de coordinare » optic activ prin adăugarea unui amestec racemic a unui complex optic activ a fost denumită « efectul Pfeiffer ». El a fost studiat de diverşi cercetători, printre care Brasted [5], Dwyer şi colaboratori [6], Kirschner [7] şi alţii [8].

Pentru determinarea sigură a apariţiei efectului Pfeiffer şi în acelaşi timp pentru clarificarea naturii lui, autorii au aplicat metoda dispersiei rotaţiei optice.

Kirschner [7] a găsit că soluţia racemicului *D,L*-Cu(edta)$^{2-}$ (edta = ionul de etilendiamintetraacetat) modifică rotaţia optică a bromhidratului de 1-chinină în soluţie apoasă. De asemenea, autorul a arătat că dispersia rotaţiei optice a sistemului dă o indicaţie clară la începutul curbei efectului Cotton în regiunea absorbţiei intense din domeniul vizibil la aproximativ 700 mμ. Aceasta demonstrează existenţa unei benzi de absorbţie de activitate optică în spectrul complexului nestabil optic.

Astfel, prin combinarea metodelor de dispersie a rotaţiei optice şi a efectului Pfeiffer, s-a arătat că substanţa complexă, care este prea instabilă pentru a fi scindată optic, este de fapt optic inactivă.

* Wayne State University — Facultatea de chimie, Detroit, Michigan, 48202, S.U.A.

** Lucrare prezentată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

Tabela 3

SISTEME CARE PREZINTĂ EFECTUL PFEIFFER

Complexul *	Mediul optic activ de coordinare (compus neutru sau ion)	Dizolvant	Bibliografie
$[Zn(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	*d*-camforsulfonat	apă	[1]
$[Zn(o\text{-phen})_3]^{++}$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[1]
$[Zn(o\text{-phen})_3]^{++}$	clorhidrat de *d*-cinchonină	apă	[1]
$[Zn(o\text{-phen})_3]^{++}$	sulfat de 1-stricnină	apă	[1]
$[Zn(o\text{-phen})_3]^{++}$	monoclor-metil *d*-cinchonină	apă	[2]
$[Zn(o\text{-phen})_3]^{++}$	1-nicotină	apă	[2]
$[Zn(dipy)_3]^{++}$	*d*-camforsulfonat	apă	[1]
$[Zn(dipy)_3]^{++}$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[2]
$[Zn(8\text{-amq})_2]^{++}$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[8]
$[Cd(o\text{-phen})_3]SO_4$	*d*-camforsulfonat	apă	[2]
$[Cd(dipy)_3]^{++}$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[2]
$[Cd(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[2]
$[Ni(o\text{-phen})_3]SO_4$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[2]
$[Cd(o\text{-phen})_3]^{++}$	1-nicotină	apă	[2]
$[Ni(o\text{-phen})_3]^{++}$	*d*-camforsulfonat	apă	[2]
$[Ni(o\text{-phen})_3]^{++}$	1-nicotină	apă	[2]
$[Ni(dipy)_3]SO_4$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[2]
$[Co(o\text{-phen})_3]SO_4$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[2]
$[Co(o\text{-phen})_3]^{+++}$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	[5]
$[Mn(o\text{-phen})_3]^{++}$	*d*-camforsulfonat	apă	[2]
$[Cu(edta)]^{--}$	bromhidrat de 1-chinină	apă	[7]
$Zn(NO_3)_2$: 4pyim	*d*-bromcamforsulfonat	apă	prezenta lucrare
$[Zn(pybim)_3](NO_3)_2$	*d*-bromcamforsulfonat	acid acetic	prezenta lucrare
$[Zn(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	*d*-bromcamforsulfonat	dimetilformamid	prezenta lucrare
$[Zn(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	*d*-bromcamforsulfonat	acid acetic	prezenta lucrare
$[Zn(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	*d*-cinchonină	acid acetic	prezenta lucrare
$[Hg(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	*d*-bromcamforsulfonat	apă	prezenta lucrare
$1Hg(NO_3)_2$: 6 *o*-phen	*d*-bromcamforsulfonat	apă	prezenta lucrare
$[Zn(o\text{-phen})_3](NO_3)_2$	(—)-dibenzoil-*d*-tartrat	apă	prezenta lucrare
$[Zn(o\text{-phen})_3]^{++}$	acid *d*-chinic	apă	[1]

* Prescurtări: *o*-phen = ortofenantrolină; edta = etilendiaminotetraacetat; pyim = 2-(2-piridil)-imidazolină; 8-amq = 8-aminochinolină; dipy = 2,2′-dipiridil; pybim = 2-(2-piridil)-benzimidazolină.

În această lucrare au fost studiate sistemele care prezintă efectul Pfeiffer din punctul de vedere al dispersiei de rotație optică. În afară de aceasta, lucrarea se referă la studiul efectului Pfeiffer în medii neapoase și la studiul a noi sisteme, care prezintă acest efect în mediu apos. S-a stabilit o teorie cantitativă a efectului și s-a studiat efectul schimbării ionilor metalici asupra dispersiei rotației optice.

În continuare, autorii au aplicat tehnica dispersiei rotației optice la titrimetria spectropolarimetrică; aceasta corespunde, de fapt, la o titrare cu indicația polarimetrică a punctului de echivalență, utilizînd rotația optică a unui indicator adăugat sau existent în sistem. Această titrare permite determinarea ionilor metalici, a acizilor și bazelor slabe sau tari, optic active sau inactive și a liganzilor activi sau inactivi. Determinările permit stabilirea numărului de liganzi optic activi legați de un ion metalic în soluție.

Discuții și rezultate

Sistemele care nu prezintă efectul Pfeiffer sînt enumerate în tabela 1, după cercetările autorilor, iar tabela 2 conține sistemele analoge cunoscute pe baza datelor de literatură.

Sistemele care prezintă efectul Pfeiffer sînt enumerate în tabela 3, conform datelor autorilor și ale altor cercetători. Figura 1 reprezintă curba de dispersie a rotației optice pentru un sistem studiat de autori.

Această curbă este situată în afara benzii de absorbție a sistemului.

Efectul Pfeiffer în dizolvanți neapoși a fost studiat de autori în cazul unor diverse sisteme în scopul stabilirii influenței apei. S-au confirmat astfel lucrările lui Brasted și ale colaboratorilor [4, 5, 8], arătîndu-se că etanolul provoacă o diminuare a efectului Pfeiffer care apare în apă; efectul nu apare de loc în cazul sistemelor studiate cu metanol ca dizolvant.

Efectul a fost observat în dimetilformamidă și acid acetic glacial. Figura 2 prezintă efectul Pfeiffer în dimetilformamidă, iar figura 3 în acid acetic glacial.

Este demn de remarcat că figura 3 arată că efectul în acid acetic este de semn opus efectului prezentat de același sistem în apă.

Efectul înlocuirii ionului metalic. Studiul efectului Pfeiffer la sistemele constituite din complecșii racemici cu *o*-fenantrolină ai zincului, cadmiului și mercurului în soluție apoasă cu *d*-α-bromcamfor-π-sulfonatul de amoniu, a arătat intensificarea efectului prin înlocuirea ionului metalic de la zinc la cadmiu și mercur.

Fig. 1.

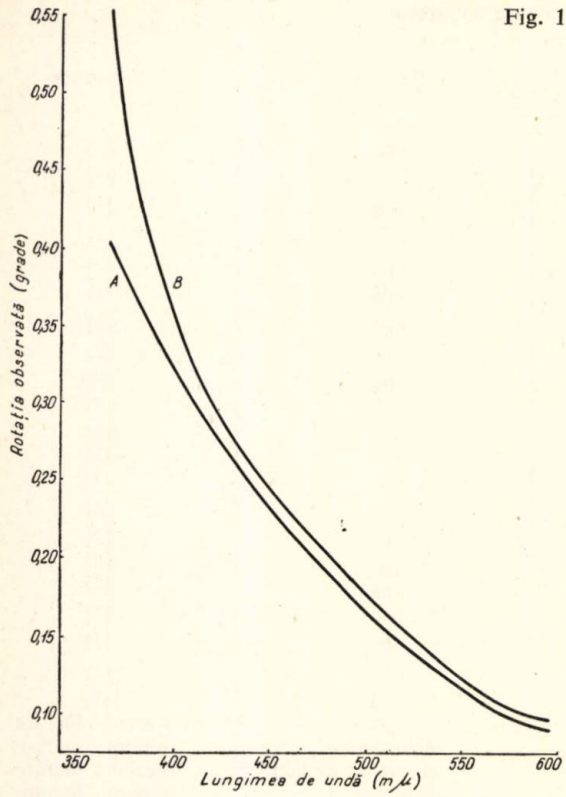


Fig. 2.

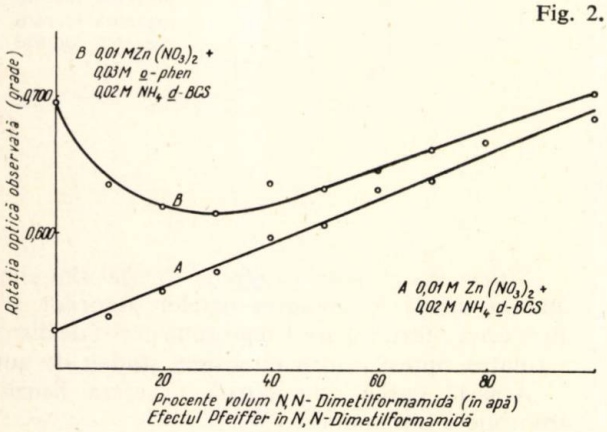


Fig. 3.

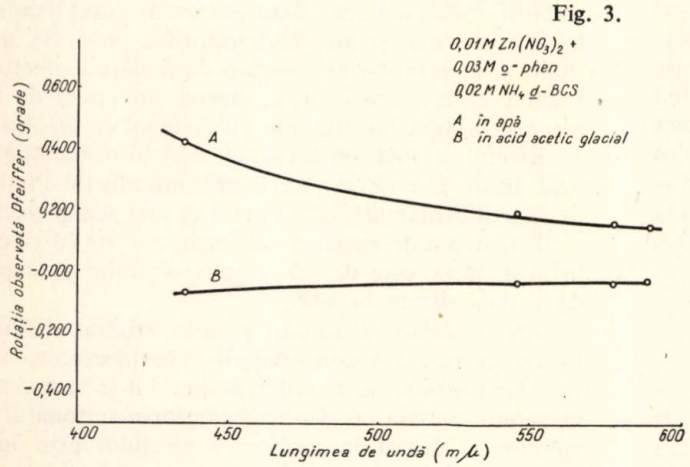


Fig. 4.

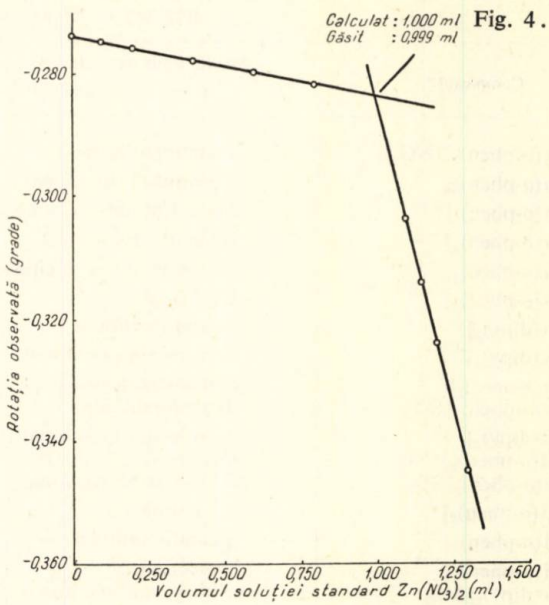


Fig. 5.

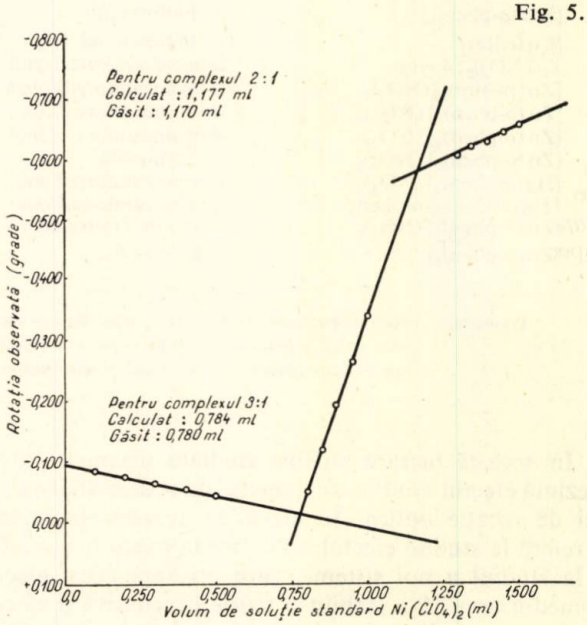


Fig. 1. Dispersia rotației optice la 25°C în soluție apoasă de: *A* — *d*-α-bromcamfor-π-sulfonat de amoniu; *B* — o soluție de *d*-α-bromcamfor-π-sulfonat de amoniu, care conține azotat de zinc (II) și 2-(2-piridil)-imidazolin în raport molar 1 : 4.

Fig. 2. Efectul Pfeiffer în *N,N'*-dimetilformamidă.

Fig. 3. Rotația Pfeiffer la diferite lungimi de undă în apă și în acid acetic glacial.

Fig. 4. Titrarea spectropolarimetrică a dihidrogeneetilendiaminotetraacetatului de sodiu cu o soluție-standard de azotat de zinc în apă la 25°C și la 3 500 Å, utilizînd levohistidină ca indicator.

Fig. 5. Titrarea spectropolarimetrică a propilendiaminei cu perclorat de nichel (II) la 25°C și 6 451 Å.

Tabela 4 conține rotațiile Pfeiffer pentru două serii de rapoarte ligand — ion metalic.

Alte «medii de coordinare» optic active. Se observă din tabela 3 că și alte substanțe, în afară de bromcamforsulfonat, pot fi utilizate ca « medii de coordinare» optic active. O substanță care îndeplinește această funcțiune este ionul (—)-dibenzoil-*d*-tartric, conform cercetărilor autorilor.

Determinarea spectropolarimetrică a unui ligand optic inactiv. Autorii au arătat posibilitatea de a utiliza spectropolarimetria pentru determinarea ionilor metalici și a liganzilor optic activi și inactivi. Metoda se poate aplica pentru determinarea rapoartelor ligand-ion metalic în sisteme care conțin liganzi optic activi. Figura 4 prezintă determinarea unei soluții apoase de dihidrogen etilendiamintetraacetat de sodiu (care conține 1—histidină ca indicator optic activ) prin titrarea cu o soluție-standard de azotat de zinc, la 3 500 Å. În decursul primei părți a titrării nu se observă practic nici o modificare a rotației optice la adaosul de ioni de zinc în soluția care conține Na_2H_2 edta și histidină, deoarece zincul este complexat numai de edta. La atingerea punctului de echivalență, ionii de zinc formează un complex cu 1—histidină, care are o rotație optică la 3 500 Å, diferită de histidina liberă.

În consecință, determinarea a patru puncte înainte și a patru puncte după punctul de echivalență permite stabilirea celor două drepte care se intersectează la punctul de echivalență, în mod analog titrării conductometrice.

Rapoartele ligand-metal. Figura 5 reprezintă titrarea spectropolarimetrică a propilendiaminei cu perclorat de nichel (II). Prima intersecție corespunde la punctul de echivalență pentru un complex 3:1 și a doua la un complex 2:1. Datele indicate în diagramă permit compararea valorilor găsite cu cele calculate.

Teoria efectului Pfeiffer. Rotația Pfeiffer este considerată ca o mărire a rotației optice a sistemului la adăugarea unui amestec racemic la complexul optic activ.

Efectul este definit « pozitiv» cînd se observă că rotația pozitivă crește (sau cînd o rotație negativă devine mai mare în valoare absolută) la adăugarea sau formarea complexului.

Rotația Pfeiffer (Pobs) poate fi definită prin ecuația:

$$P_{obs} = \pm (\alpha_{e+c} - \alpha_e), \qquad (1)$$

unde α_{e+c} este rotația optică observată a soluției care conține substanța de coordinare și complexul racemic, iar α_e rotația optică observată a soluției care conține numai substanța de coordinare. Semnul din fața parantezei corespunde cu semnul lui α_e.

Tabela 4

ROTAȚIA PFEIFFER (ÎN GRADE) ÎN FUNCȚIE DE IONUL METALIC ȘI RAPORTUL LIGAND-ION METALIC LA 5 460 A

Ionul metalic	Ligand: metal = 3	Ligand: metal = 6
Zn (II)	0,045	0,056
Cd (II)	0,074	0,075
Hg (II)	0,081	0,109

Prin analogie cu definițiile acceptate în mod obișnuit pentru rotația specifică și rotația molară se pot defini: rotația specifică Pfeiffer $[P]^t_\lambda$ și rotația molară Pfeiffer $[P_M]^t_\lambda$ la o anumită temperatură și lungime de undă.

S-a stabilit că există o relație liniară între P_{obs} și produsul concentrațiilor molare a complexului $[c]$ și a substanței de coordinare $[e]$. Deci:

$$[P_M]^t_\lambda = \frac{P_{obs}}{[c]\,[e],\, d_m}, \qquad (2)$$

în care d_m este lungimea cuvei, în metri. Rotația optică molară se definește în mod obișnuit ca:

$$[R]^t_\lambda = \frac{[\alpha]\,M}{100} = \frac{\alpha_{obs}}{[c]\,d_m}, \qquad (3)$$

unde M este greutatea moleculară.

Bibliografie

1. Pfeiffer, P. și Quehl, K. În: Ber., 64, 1931, p. 2 667.
2. Pfeiffer, P. și Quehl, K. În: Ber., 65, 1932, p. 560.
3. Pfeiffer, P. și Nakatsuka, Y. În: Ber., 66, 1933, p. 415.
4. Kuhajek, E. J. Disertație, Universitatea din Minnesota, Minneapolis, 1962.
5. Brasted, R. C. Disertație, Universitatea din Illinois, Urbana, 1942.
6. Davise, N. R. și Dwyer, F. P. În: J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 86, 1954, p. 64.
7. Kirschner, S. În: J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, p. 2 372.
8. Landis, V. J. Disertație, Universitatea din Minnesota, Minneapolis, 1958.

G. Pannetier*

O nouă tehnică de analiză a reacţiilor solid-gaz, termomanometria cu măsurare diferenţială şi aplicarea ei la studiul influenţei germinaţiei prealabile asupra descompunerii hidraţilor sulfatului de beriliu**

TERMOMANOMETRIA CU MĂSURARE DIFERENŢIALĂ

I. Generalităţi

De cîţiva ani reacţiile solid-gaz au făcut obiectul unui număr foarte mare de lucrări. Cele două tehnici de studiu cel mai mult utilizate în asemenea transformări sînt analiza termogravimetrică şi analiza termică diferenţială. Prima permite să se cunoască pierderile de masă ale fazei solide şi să se analizeze cinetica transformării, iar cea de-a doua dă posibilitatea să se deceleze existenţa diverselor fenomene produse, în funcţie de ridicarea temperaturii; ea permite să se facă controlul informaţiilor procurate de prima metodă şi adesea chiar interpretarea lor.

Punerea în practică a acestor metode experimentale este totuşi limitată. Pentru a evita ca nici difuziunea gazului ce participă la reacţie (prin diversele cristalite ce constituie solidul) şi nici transferurile de căldură din interiorul acestei mase să nu fie etape ce limitează transformarea, este necesar să se întrebuinţeze numai cantităţi foarte mici de solid — abia cîteva miligrame — şi să se lucreze numai în prezenţa unei presiuni bine definite a fluidului ce participă la reacţie.

Cînd se foloseşte metoda termogravimetrică, aceste cerinţe de lucru duc la o serie de inconveniente. Astfel, cînd se lucrează în mediu de vapori condensabili la temperatura obişnuită, aparatura se complică: balanţa cu tijă trebuie înlocuită cu o balanţă de tip Mac Bain şi trebuie luate precauţii pentru a se evita orice variaţie de temperatură a spiralei de suspensie. Totodată, aparatura devine delicată la manipulare; se poate observa apariţia unor abateri în cazul unei încălziri prea rapide a probei. În sfîrşit, în acest sistem se produce agitarea suspensiei de la un anumit prag de temperatură şi presiune (depinzînd de natura gazului de umplere) şi este dificil să se realizeze o măsurătoare de analiză termodiferenţială pe aceeaşi probă.

Acestea au dus la examinarea altei metode, care permite să se urmărească reacţia şi eventual să se cerceteze în timp cum are loc pierderea de masă a substanţei studiate şi care nu prezintă inconvenientele metodei termogravimetrice.

II. Principiul termomanometriei cu măsurare diferenţială

Această nouă metodă — care poate fi denumită termomanometrie — constă în măsurarea variaţiei presiunii fazei gazoase, datorită numai evoluţiei reacţiei, aceasta din urmă efectuîndu-se într-un vas închis. Pentru a se realiza aceste condiţii, se aşează reactantul solid r în volumul finit A, al gazului (fig. 1 — vasul din stînga, de exemplu) cu care el poate da naştere unei reacţii sau unui echilibru, aranjîndu-se astfel încît, în afară de o parte foarte mică din acest volum, care este ocupată de solid şi este supusă unei programări de temperatură, tot restul gazului să poată fi considerat ca fiind menţinut la temperatură constantă (consumarea sau producerea de fluid în cursul reacţiei modificînd presiunea sa în incintă). Dacă printr-o alegere judicioasă a volumului se reuşeşte ca această variaţie să fie de ordinul 2 în raport cu presiunea de umplere, măsurînd apoi numai creşterile sau scăderile de presiune, se realizează — în aceste condiţii — un mijloc comod de urmărire, practic la presiune constantă, a evoluţiei reacţiei.

Pentru ca această metodă să fie sensibilă, trebuie pe de o parte să nu se măsoare decît variaţii de presiune, iar pe de altă parte, ca acele variaţii care se datorau încălzirii gazului în vecinătatea solidului, a cărui temperatură variază, să poată fi considerate neglijabile sau nule, faţă de cele care rezultă din consumarea reactantului gazos. Acest scop poate fi atins prin determinarea diferenţială a variaţiilor de presiune în A, în raport cu presiunea existentă într-un recipient identic B (fig. 1 — vasul din dreapta), care nu conţine solidul şi în care aceeaşi fracţiune de volum este supusă aceleiaşi programări de temperatură. Se elimină

* Laboratorul de cinetică chimică al Facultăţii de ştiinţe din Paris, 1, str. Guy de la Brosse —75— Paris V-e.

** Lucrare prezentată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

astfel toate cauzele de incertitudine, şi în special cea a volumelor dăunătoare, a căror temperatură nu ar putea fi considerată ca fiind constantă în timpul măsurătorii. În sfîrşit, măsurătorile variaţiilor de presiune devin foarte precise prin aşezarea atît a lui *A* cît şi a lui *B* într-o incintă, menţinută ca şi captatorul *C* la o temperatură riguros constantă.

Un avantaj important al acestei metode este acela că poate fi foarte uşor cuplată cu un montaj de analiză termică diferenţială. Într-adevăr, nimic nu împiedică ca proba întrebuinţată în termomanometrie să fie aşezată pe una dintre cele două nacele ale unei instalaţii de analiză termică diferenţială, cealaltă fiind aşezată în *B*. Aparatul pe care l-au realizat autorii cuprinde termomanometria cuplată cu analiza termică diferenţială; acest ansamblu permite astfel să se utilizeze o singură probă pentru cele două înregistrări.

În sfîrşit, întrebuinţarea acestor două tehnici nu comportă nici o altă piesă mobilă în afară de captatorul diferenţial, care se poate face utilizabil la presiuni ridicate. De aceea, aceste două metode gemene pot fi folosite chiar la presiuni ridicate, pentru a dispune astfel de mijloace de abordare a acestor reacţii în asemenea condiţii.

III. **Realizarea experimentală a dispozitivului termomanometric** (fig. 2)

Dispozitivul se bazează pe principiul expus. Substanţa de studiat este aşezată într-un tub de circa 8 mm diametru, scufundat într-un bloc de încălzire din oţel inoxidabil refractar. Acest tub este pus în legătură cu un spaţiu închis, al cărui volum este astfel calculat, încît reacţia totală a masei întrebuinţate să corespundă unei devieri complete a captatorului diferenţial de presiune. De exemplu, în aplicarea acestei metode la studiul tetrahidratului sulfatului de beriliu sînt suficiente 4 mg de $BeSO_4.4\ H_2O$, cu un volum de expansiune de 1 500 cm³ pentru a acoperi întreg domeniul de măsură a unui captator diferenţial de 2,5 milibari (care, de altfel, nu este cel mai sensibil aparat ce poate fi realizat de tehnica curentă). Acest spaţiu comunică cu una dintre cavităţile manometrului diferenţial; cealaltă parte a sa este pusă în legătură cu un volum identic, legat la rîndul său cu un tub asemănător primului, dar gol, aşezat paralel cu celălalt, în blocul încălzitor. Această aşezare permite, pe de o parte, să se anuleze variaţiile eventuale de temperatură ale vaselor de expansiune — cu condiţia ca ele să fie simultane —, iar pe de altă parte, să se elimine variaţiile de presiune care se datoresc încălzirii probei; acestea din urmă rămîn de altfel slabe, din cauza volumului mic al tuburilor, în comparaţie cu cel al incintelor.

Variaţiile de presiune datorate transformărilor chimice pot fi exprimate în variaţii de masă fie printr-un etalonaj prealabil cu o masă cunoscută a unui reactiv ce se comportă clasic, fie aplicînd, cel puţin în primă aproximaţie, legea gazelor ideale la volumul de expansiune.

Blocul metalic în care se scufundă tuburile este prevăzut cu trei orificii identice, dispuse simetric: două sînt ocupate de tuburile din pyrex ale montajului

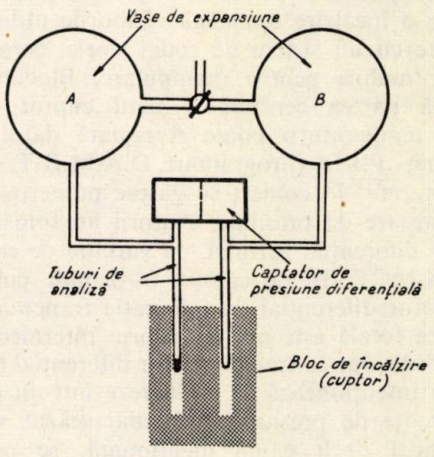


Fig. 1. Schema de principiu a dispozitivului termomanometric cu măsurare diferenţială.

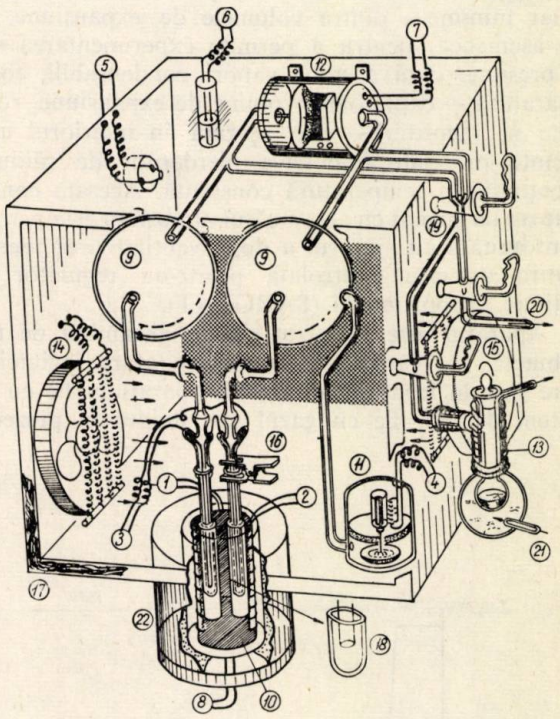


Fig. 2. Realizarea experimentală a dispozitivului termomanometric:

1 — termocuplu pentru măsurarea temperaturii cuptorului; *2* — termocuplu pentru reglarea cuptorului; *3* — firele termocuplului de analiză termică diferenţială; *4* — spre înregistratorul de presiune absolută; *5* — termocuplu de măsurare a temperaturii incintei; *6* — rezistenţă pe bază de termistoare pentru reglarea temperaturii incintei; *7* — spre înregistratorul de presiune diferenţială; *8* — fire de încălzire a cuptorului; *9* — vase de expansiune; *10* — partea centrală a cuptorului din oţel refractar; *11* — captator de presiune absolută; *12* — captator de presiune diferenţială; *13* — fiolă ce conţine lichidul de vaporizat şi cămaşa sa protectoare împotriva pierderilor de căldură; *14, 15* — ventilatoare şi rezistenţe de încălzire ale incintei; *16* — sistem de rodaje sferice permiţînd accesul la nacele; *17* — incintă termostatată; *18* — detaliu al unei suduri de termocuplu de analiză termică diferenţială; *19* — robinet cu cale în formă de Y; *20* — spre vid (pompă cu palete); *21* — circulaţie de apă, reglată.

termomanometric, cea de-a treia de către cuplurile de reglare și măsură; această dispunere permite să se realizeze o încălzire omogenă. Tuburile utilizate sînt prevăzute cu un sistem de rodaj sferic, care face să fie ușor mobile pentru manipulare. Blocul metalic formează partea centrală a unui cuptor, la care urcarea temperaturii poate fi reglată datorită unei programări P.I.D. (programare D.A.M.R.T.—64).

În prezent, în comerț se găsesc numeroase tipuri de captatoare de presiune. Autorii au folosit fie un captator diferențial german, cu variație de capacitate (ATLAS-MCT II), de calibru 0—2 mm col.Hg, fie un captator diferențial de fabricație franceză (ECA). Presiunea totală este măsurată prin intermediul unui captator absolut cu transformator diferențial (A.C.B.). Dacă se intenționează să se lucreze într-un domeniu de diferențe de presiune mult mai scăzut sau mult mai ridicat decît gama menționată, se pot alege calibre diferite, cu condiția ca ele să rămînă adaptate condițiilor luate în considerare.

Umplerea baloanelor, care servesc ca vase de expansiune și care sînt legate de fiecare parte a captatorului, este asigurată prin intermediul unui robinet cu cale în Y.

Pentru a se evita orice incertitudine sau dispersare a măsurătorilor, datorată diferențelor de temperatură — chiar minime — dintre volumele de expansiune, și, de asemenea, pentru a permite experimentarea sub o presiune dată a unor vapori condensabili, toată aparatura — captatoare, volume de expansiune, robinete și racorduri — este așezată în interiorul unei incinte protejate împotriva pierderilor de căldură, menținută la temperatură constantă. Aceasta constituie un termostat cu aer, a cărui atmosferă este permanent agitată cu ajutorul a două ventilatoare; temperatura sa este controlată printr-un regulator cu acțiune proporțională (SARGENT).

Aparatul este prevăzut cu un ansamblu de trei robinete, ale căror mînere sînt în afara incintei și care pun în legătură ansamblul aparatului fie cu un sistem de vid, fie cu gazul sau fluidul în prezența

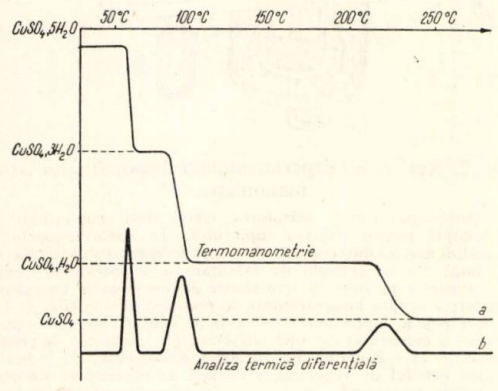


Fig. 3. Descompunerea unei probe de $CuSO_4 . 5\ H_2O$, examinată simultan prin termomanometrie (curba *a*) și prin analiză termică diferențială (curba *b*).

căruia se urmărește să se studieze evoluția solidului. În deshidratarea $CuSO_4.5\ H_2O$, ce urmează să fie expusă ca un exemplu de aplicație a metodei, unul dintre robinete pune în legătură aparatul cu o fiolă ce conține apă și este menținută la temperatură constantă prin intermediul unei cămăși termostatate. Acest recipient furnizează astfel, în mod foarte precis — după temperatura la care este adus — presiunea de vapori de apă la care se urmărește să se lucreze; robinetul în formă de Y (*19* din fig. 2) permite, în plus, să se mențină în legătură cele două părți ale manometrului diferențial atîta timp cît măsurarea nu a început, sau cînd o manevră greșită, dezechilibrînd presiunile de o parte și de cealaltă a captatorului, ar putea să provoace o deformare ireversibilă a membranei sale.

Semnalele care provin de la fiecare dintre captatoarele de presiune sînt primite pe înregistratoare potențiometrice.

IV. Rezultatele obținute

Pentru a ilustra posibilitățile acestei noi metode de analiză, s-a realizat descompunerea unei probe de $CuSO_4.5\ H_2O$ cu o greutate de circa 5 mg, într-o atmosferă de vapori de apă la presiunea de 100 mm col.Hg și încălzită la viteza de 60°C/h.

Presiunea de vapori de apă la care va avea loc experiența se realizează astfel: după introducerea substanței de descompus, se evacuează prin pompare lentă aerul conținut în aparat, menținînd însă legătura cu fiola de apă, adusă la o temperatură convenabilă, pentru a se evita o descompunere a produsului solid. Cînd aerul este evacuat, temperatura fiolei este mărită pînă la obținerea presiunii dorite, eventual cu încălzirea simultană a cuptorului, pentru a se evita orice condensare. Robinetul în Y este atunci închis și se pornește experiența.

Curba obținută (fig. 3, *a*) este perfect comparabilă cu o curbă termogravimetrică, și amplasarea palierelor corespunde poziției așteptate. Nici unul dintre inconvenientele menționate în cazul termogravimetriei nu se regăsește în cazul termomanometriei.

V. Cuplarea termomanometriei cu analiza termică diferențială

În termogravimetrie, utilizarea simultană a analizei termice diferențiale prezintă cîteva dificultăți: proba de analizat și substanța inertă martor trebuie suspendate și una și alta pe același taler al balanței; cele două extremități ale cuplurilor de măsură trebuie să fie deosebite de ansamblul de suspensie, ceea ce face ca minimum trei fire să trebuiască să fie suspendate pe același braț al tijei și să rămînă totuși distincte; extremitățile firelor cuplurilor, situate la nivelul cuțitelor, și care astfel sînt mobile, trebuie să fie conectate la punctele fixe unde se face măsurătoarea, fără ca vreun cuplu să fie transmis tijei; conexiunile trebuie să fie asigurate prin fire de cel mult 1 la 2/100 mm; torsiunea firelor nu poate fi neglijată decît dacă este satisfăcător să se folosească o balanță de sensibilitate scăzută (de aici intervine necesitatea de a lucra cu

mase importante de produs — de la 20 la 50 mg —, ceea ce introduce erori datorită difuziunii interne a gazului ce intervine în reacţie). O altă dificultate este necesitatea de a avea o omogenitate excelentă de temperatură, pe un domeniu larg, la nivelul măsurătorii, pentru ca deplasarea nacelelor să nu introducă abateri neaşteptate.

Nici unul dintre aceste inconveniente nu există în montajul termomanometric care a fost descris anterior; proba nu este legată de nici o piesă mobilă, şi conexiunile firelor cuplurilor pot fi asigurate fără să fie introdusă vreo condiţie care să impună o anumită mobilitate. Pentru a suprapune o analiză termică diferenţială unei măsurători termomanometrice, singura schimbare constă în adăugarea, în fiecare dintre tuburi, a unei suduri de termocuplu, pe care va fi aşezată substanţa-etalon sau solidul cercetat. Figura 2, care reprezintă ansamblul aparatului realizat, este suficient de explicită, încît nu mai este nevoie decît să se precizeze cîteva detalii. Pentru a obţine un semnal de intensitate maximă, folosind o cantitate mică de substanţă, solidul de cercetat şi etalonul inert sînt depuse direct pe sudurile termocuplurilor, care servesc astfel drept nacele. Termocuplurile utilizate sînt din fire de Pt şi de Pt—10% Rh, cu un diametru de la 0,3 la 0,5 mm; sudurile sînt modelate prin batere cu ciocanul, în formă de plăcuţe cu 5—6 mm diametru, putînd primi un strat destul de subţire de 5—10 mg de produs. Contrar montajelor descrise în general, şi conform cărora sudurile se găsesc la capetele firelor termocuplurilor care pătrund într-un cuptor tubular, în dispozitivul realizat de autor sudurile sînt aşezate fiecare în interiorul tuburilor întrebuinţate în termomanometrie. Ieşirea firelor termocuplurilor este etanşată prin suduri sticlă-metal cu ajutorul unei treceri cristal-pyrex. Termocuplul folosit pentru măsurarea temperaturii blocului de încălzire este aşezat în acelaşi fel ca şi fiecare dintre sudurile termocuplurilor diferenţiale.

Înregistrarea semnalului de analiză termică se realizează pe un galvanometru înregistrator (SEFRAM).

Rezultatele obţinute

Figura 3, *b* reprezintă termograma obţinută cu aceeaşi probă de $CuSO_4.5\,H_2O$ ca şi mai înainte (5 mg — sub o presiune de 100 mm col. vapori de apă — viteză de încălzire: 60°C/h); termograma a fost înregistrată pe un galvanometru de 25 Ω, cu o sensibilitate de 10^{-8} A/mm.

Această înregistrare nu prezintă o deviere a liniei de bază, ceea ce este indispensabil pentru detectarea fenomenelor lente. Absenţa unui zgomot de fond decelabil poate să permită o amplificare, şi deci lucrul la viteze de încălzire mult mai mici, în cazul în care există dificultatea de a separa vîrfurile succesive. Trebuie notat că absenţa unei substanţe de referinţă nu duce la nici o modificare a curbei înregistrate.

În aparatul realizat de autor, înregistrarea celor două fenomene — corespunzînd celor două metode — se realizează pe o singură diagramă, prin intermediul unui înregistrator galvanometric cu două piste încrucişate (SEFRAM). Cele două curbe obţinute plecînd de la aceeaşi probă permit să se efectueze comparaţii în condiţii maxime de securitate.

VI. **Concluzii**

Din cele relatate se constată că noua metodă de analiză a reacţiilor solid-gaz, care a fost descrisă — termomanometria cu măsurare diferenţială —, prezintă avantaje faţă de termogravimetrie, nu există nici o dificultate în folosirea acestei metode cuplate cu analiza termică diferenţială, realizînd ambele determinări cu aceeaşi probă; totodată întrebuinţarea celor două metode simultane nu necesită mai mult de cîteva mg de produs — circa 5—10 mg —, ceea ce permite să se lucreze în cele mai bune condiţii pentru studiul fin al unor asemenea reacţii; în plus, ambele metode pot fi aplicate în condiţii de lucru în atmosferă de gaz condensabil sau la presiuni ridicate, ca rezultat al absenţei oricărei piese mobile.

Încercările efectuate au arătat funcţionarea satisfăcătoare a ansamblului realizat. Pentru a ilustra toate posibilităţile metodei, ea va fi aplicată la studiul unei reacţii particulare solid-gaz, cea a tranziţiilor succesive la care dă naştere deshidratarea tetrahidratului sulfatului de beriliu şi la punerea în evidenţă a unui fenomen nou în chimia acestor compuşi de adiţie: influenţa fenomenelor de germinaţie în aceste schimbări de stare.

INFLUENŢA UNEI GERMINAŢII PREALABILE ASUPRA DESCOMPUNERII HIDRAŢILOR SUCCESIVI AI SULFATULUI DE BERILIU

Tetrahidratul $BeSO_4.4\,H_2O$ este forma stabilă a sulfatului de beriliu în condiţiile obişnuite de temperatură şi de presiune. Sub efectul unei ridicări de temperatură, acest tetrahidrat pierde două molecule de apă pentru a da un dihidrat, stabil într-un anumit interval de temperatură. Această primă descompunere, destul de rapidă, este urmată — atunci cînd temperatura continuă să crească — de o pierdere de apă mai progresivă, care duce la sulfatul anhidru. Numeroşi autori [1—7] admit că în decursul acestei deshidratări intervine, de asemenea, un compus definit: monohidratul $BeSO_4.H_2O$, a cărui formare este contestată de alţii [8—12].

Lucrările efectuate în fază lichidă, după Rohmer [13], fac să intervină formarea unui dihidrat nestabil şi a unui monohidrat stabil. Aceste rezultate sînt contestate de către Campbell şi colaboratorii, care nu pun în evidenţă decît dihidratul [14]. Un studiu complementar prin difracţie de raze X îi face să încline să admită existenţa unei serii de soluţii solide [14, 15]. Această din urmă metodă permite, în schimb, lui Petersen şi colaboratorii [7] să afirme existenţa monohidratului. Recent a fost publicată [16] o sinteză a tuturor acestor rezultate. Petersen şi colaboratorii efectuînd, de asemenea, măsurători prin analiză termică diferenţială, remarcă prezenţa a două uşoare efecte endotermice suplimentare. Unul dintre ele corespunde şi unei anomalii ce apare pe curba de înregistrare prin spectrografie de masă a degajărilor gazoase care sînt emise în cursul descompunerii [7]. Existenţa a cinci efecte endotermice a fost deja semnalată [18, 19].

Examinarea diferitelor lucrări arată că existenţa monohidratului nu a fost confirmată prin verificarea

indispensabilă [21] a stabilității sale într-un anumit domeniu de presiune și de temperatură. De asemenea trebuie să se aducă o explicație efectelor endotermice suplimentare, ceea ce nu se poate realiza decît dintr-o anumită cunoaștere a mecanismului reacțiilor.

I. Metoda experimentală

Pentru a rezolva problemele expuse, autorul a folosit metodele de lucru descrise în prima parte a acestei lucrări, combinînd analiza termică diferențială cu măsurarea cantităților de vapori de apă degajate, experiențele fiind realizate la diferite presiuni ale apei [20].

Pentru fiecare experiență, o cantitate de sulfat — întotdeauna sub 5 mg — a fost fin mojarată, mai înainte de a fi depusă pe nacela aparatului, care servește, în același timp, ca detector pentru analiza termică diferențială.

Fiecare descompunere a fost făcută la o presiune constantă de vapori de apă, presiunile întrebuințate variind de la 17 la 250 mm col. Hg. Vaporii de apă au fost introduși în aparat prin înlocuirea progresivă a aerului; această precauție s-a luat pentru a se evita deshidratarea produsului sub un vid prea înaintat [21].

Produsul folosit a fost sulfatul de beriliu « Fluka », în cristale, după ce a fost recristalizat în apă cu adaos de alcool etilic și spălat pînă la reducerea aproape la jumătate a dimensiunilor cristalelor. În sfîrșit, pentru încercările efectuate în prezență de acid sulfuric, s-a îmbibat pulberea cu cel mult 3% acid, apoi s-a agitat puternic timp de mai multe ore, pe un agitator mecanic.

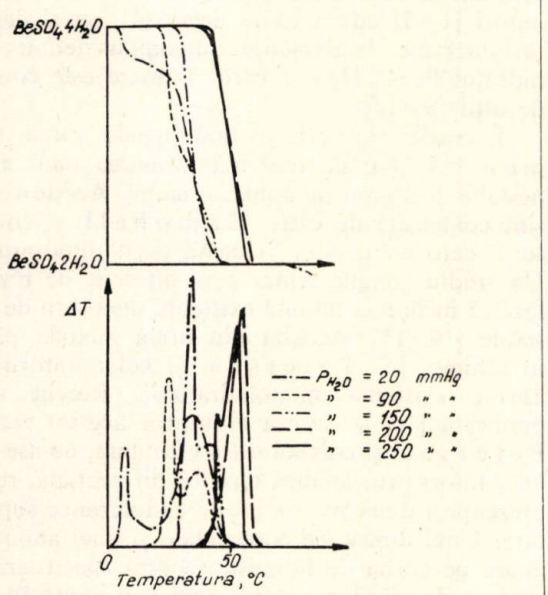


Fig. 4. Descompunerea tetrahidratului sulfatului de beriliu ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$) comercial în dihidrat ($BeSO_4 \cdot 2H_2O$), la diferite presiuni de vapori de apă.

Toate experiențele, care vor fi descrise, au fost realizate cu creșteri liniare de temperatură, la viteza de 50°C/h.

Pentru ca expunerea să fie clară, se va indica mai întîi care sînt rezultatele obținute cu produsul comercial pur p.a., cu produsul recristalizat și spălat cu grijă și cu produsul pur îmbibat cu puțin acid, și apoi se va aborda interpretarea lor. Deoarece fiecare dintre aceste experiențe va aduce informații particulare, se va separa uneori, în cursul prezentării, trecerea tetrahidratului în hidrat de trecerea dihidratului în sulfat anhidru. De fapt, aceste două transformări se desfășoară în moduri foarte diferite.

II. Rezultate experimentale

A. Descompunerea $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ *pur p. a. comercial*

1. Deshidratarea $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ în $BeSO_4 \cdot 2H_2O$

Figura 4 reprezintă descompunerea tetrahidratului comercial original sub diferite presiuni. Pe aceeași figură au fost înscrise atît curbele de analiză termică diferențială, cît și pierderile de masă ale sistemului, deduse din înregistrările termomanometrice.

Se constată mai întîi o ridicare destul de importantă, dar normală, a temperaturii la începutul reacției, cînd crește presiunea vaporilor de apă; în schimb, sfîrșitul deshidratării:

$$BeSO_4 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons BeSO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O,$$

se produce la o temperatură mult mai puțin variabilă.

Se observă, pe de altă parte, că în domeniul presiunilor slabe, tranziția tetrahidrat → dihidrat prezintă imediat după începerea sa o încetinire marcată, urmată de o nouă accelerare. Acest efect este extrem de net pe curbele de analiză termică diferențială, care prezintă două vîrfuri cu atît mai bine separate cu cît presiunea de vapori a apei este mai mică, ca și cum ar fi vorba de succesiunea a două fenomene. Se remarcă totuși că ele nu pot fi separate; la presiuni mai ridicate, de fapt, ele se suprapun, cu atît mai mult cu cît presiunea de vapori de apă este mai ridicată (la 250 mm col.Hg și peste această valoare se confundă).

Această evoluție arată [21] că nu apare un hidrat intermediar definit, care ar fi trebuit să fie caracterizat printr-un palier de presiune diferențială (sau, ceea ce este același lucru, printr-un palier de greutate), ci intervine un fenomen legat de mecanismul de reacție.

2. Deshidratarea $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ în $BeSO_4$

Această de-a doua parte a descompunerii se desfășoară într-un mod mult mai puțin reproductibil. Totuși este posibil să se aleagă unele serii de experiențe, care arată o evoluție progresivă a formei curbelor, în funcție de presiunea vaporilor de apă. Figura 5 reprezintă o asemenea serie. Se constată că trecerea de la dihidrat la produsul anhidru se face în trei etape succesive. Acestea sînt uneori greu de precizat pe termograme, dar sînt întotdeauna evidente pe reprezentările de analiză termică diferențială care comportă trei maxime. Succesiunea formată de primele

două poate fi, de altfel, asemănată cu diagramele ce corespund trecerii tetrahidratului în dihidrat; evoluţiile lor respective au, de fapt, anumite analogii, dar ele prezintă diferenţe: viteza de reacţie apare mult mai lentă, şi vîrfurile endotermice — mult mai puţin marcate. La sfîrşitul celui de-al doilea efect, conţinutul de apă al fazei solide este inferior celui ce ar corespunde unui monohidrat şi nu există palier de greutate nici la presiunea cea mai ridicată. Se produce apoi o nouă accelerare a reacţiei, şi sfîrşitul intervine în jur de 270°C, oricare ar fi presiunea. Se observă însă că la presiune scăzută deshidratarea nu este completă la această temperatură, pe cînd viteza de pierdere a apei devine abia măsurabilă.

În figura 6 sînt reprezentate trei alte tipuri de curbe, care au fost obţinute în alte cazuri. Toate curbele reprezentate în această figură au fost realizate la o presiune de vapori de apă de 150 mm col. Hg, în condiţii identice.

Curba *a* prezintă o evoluţie apropiată de cele care au fost descrise, dar primele două efecte sînt acum reunite într-unul singur; pe curba *b* se întîmplă la fel (cu excepţia unei uşoare inflexiuni pe curba de analiză termică diferenţială), dar viteza de reacţie este mult mai rapidă, şi vîrful obţinut în analiza termică diferenţială este foarte ascuţit. Pierderea de apă corespunzătoare a dus la compoziţia monohidratului. Se produce atunci într-un palier net marcat un efect suplimentar, relativ rapid, înainte de efectul final. Curba *c* prezintă o alură apropiată, dar efectul suplimentar a dispărut.

În cele patru tipuri de curbe obţinute (fig. 4 şi 5), efectul din urmă se desfăşoară întotdeauna în mod asemănător.

Trebuie să se remarce că în două cazuri se obţine un palier net pe porţiunea monohidratului. În celelalte două cazuri, acest palier este inexistent. În general, alura curbelor este puţin influenţată de creşterea de presiune.

B. Descompunerea $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ *recristalizat şi spălat*

Deoarece rezultatele precedente prezentau o oarecare nereproductibilitate, era normal să se presupună că produsul comercial folosit (Fluka) prezintă o oarecare eterogenitate. Pe de altă parte, se ştie că pentru a obţine o cristalizare uşoară, la fabricarea $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, aceasta se efectuează în soluţie acidă [4].

S-a încercat deci să se precizeze acţiunea urmelor de acid sulfuric asupra desfăşurării reacţiilor. Pentru aceasta s-au efectuat două serii de experienţe: s-a folosit, pe de o parte, un produs recristalizat într-o soluţie apoasă alcoolizată, spălat apoi cu apă distilată şi uscat rapid (fig. 7), şi pe de altă parte, un produs uşor îmbibat cu acid sulfuric (3% în greutate, fig. 8). Rezultatele obţinute fiind mult mai simple, s-a reprezentat pe aceleaşi diagrame ansamblul întregii deshidratări, de la tetrahidrat la sulfatul anhidru.

În figura 7 se reprezintă rezultatele autorului, care sînt tot reproductibile, obţinute prin termomanometrie, cînd se foloseşte sarea recristalizată şi spălată.

Se poate observa că temperaturile la care începe transformarea — sub aceeaşi presiune de vapori de

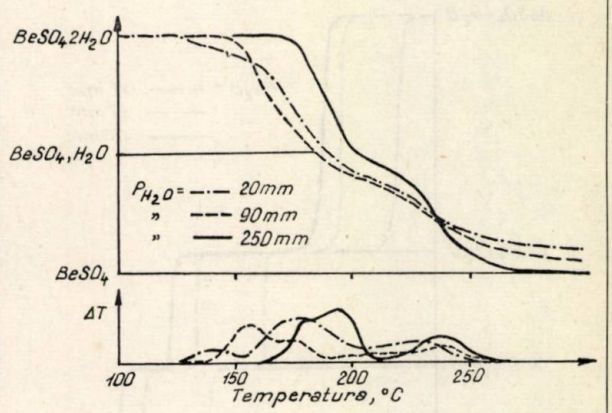


Fig. 5. Descompunerea dihidratului sulfatului de beriliu ($BeSO_4 \cdot 2H_2O$) comercial în produsul anhidru ($BeSO_4$), la diferite presiuni de vapori de apă.

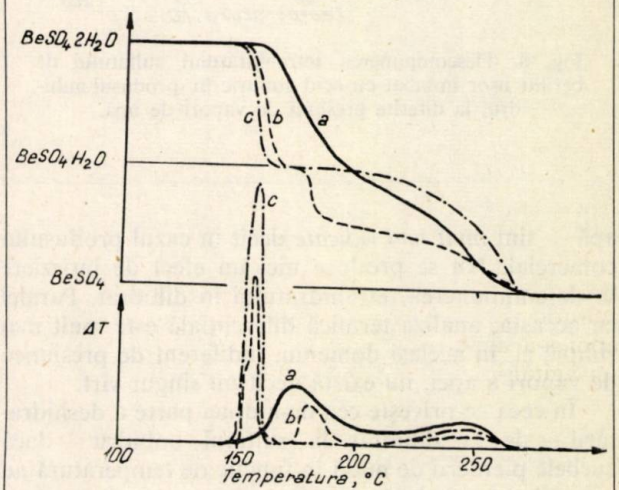


Fig. 6. Descompunerea dihidratului sulfatului de beriliu comercial la produsul anhidru, la o presiune de vapori de apă de 150 mm col.Hg.

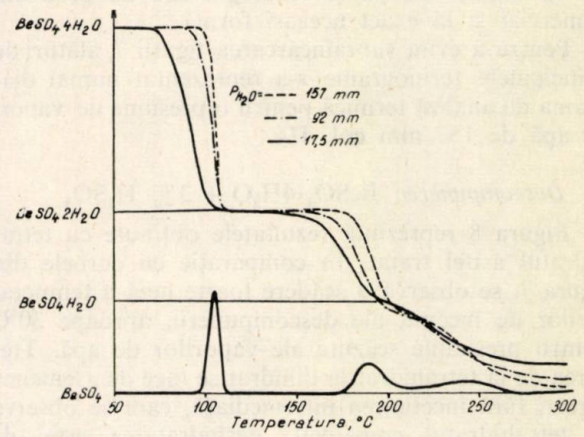


Fig. 7. Descompunerea tetrahidratului sulfatului de beriliu recristalizat şi spălat în produsul anhidru, la diferite presiuni de vapori de apă.

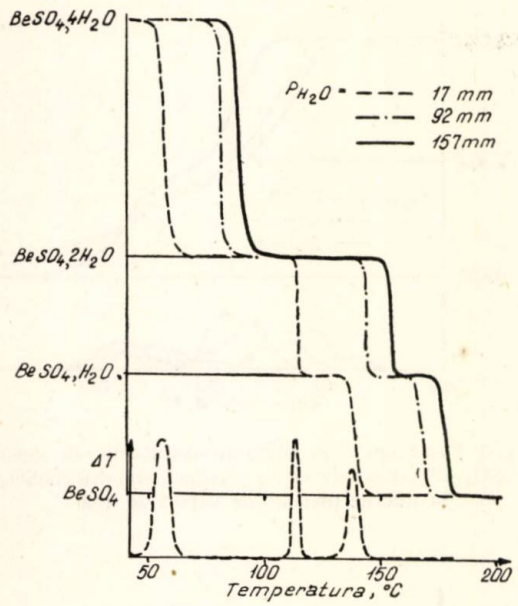


Fig. 8. Descompunerea tetrahidratului sulfatului de beriliu uşor îmbibat cu acid sulfuric în produsul anhidru, la diferite presiuni de vapori de apă.

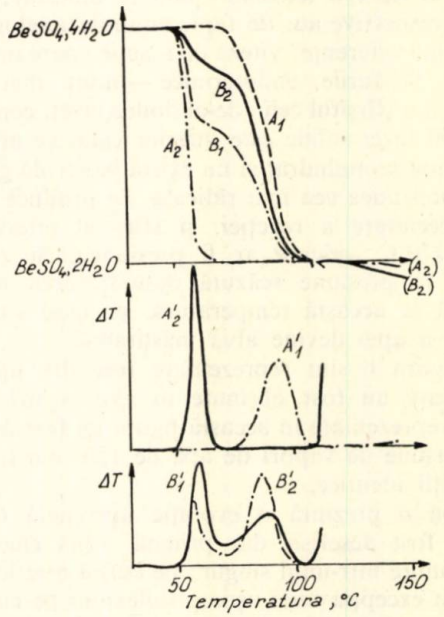


Fig. 9. Descompunerea unor amestecuri eterogene de $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ recristalizat şi spălat şi de $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ cu adaos de acid sulfuric, la o presiune de vapori de apă de 17 mm col. Hg.

apă — sînt *mult mai ridicate* decît în cazul produsului comercial. Nu se produce nici un efect de întîrziere în descompunerea tetrahidratului în dihidrat. Paralel cu aceasta, analiza termică diferenţială este mult mai simplă şi, în acelaşi domeniu, indiferent de presiunea de vapori a apei, nu există decît un singur vîrf.

În ceea ce priveşte cea de-a doua parte a deshidratării — de la dihidrat la sulfatul anhidru — dacă curbele pierderii de masă în funcţie de temperatură au sensibil aceeaşi alură, ca şi în cazul produsului comercial, se remarcă în schimb că diagramele de analiză termică asociate nu mai au decît două maxime foarte atenuate (în locul celor trei care se obţin pentru produsul Fluka original); ultimul efect se situează tot la acelaşi loc ca şi omologul său cu produsul comercial şi ia exact aceeaşi formă.

Pentru a evita supraîncărcarea figurii 7, alături de principalele termograme s-a reprezentat numai diagrama de analiză termică pentru o presiune de vapori de apă de 157 mm col. Hg.

C. Descompunerea $BeSO_4 \cdot 4H_2O + 3\%\ H_2SO_4$

Figura 8 reprezintă rezultatele obţinute cu tetrahidratul astfel tratat. În comparaţie cu curbele din figura 7, se observă o scădere foarte netă a temperaturilor de început ale descompunerii, aproape 30°C pentru presiunile scăzute ale vaporilor de apă. Trecerea de la tetrahidrat la dihidrat se face de asemenea direct, fără încetinirea intermediară, care se observă la tetrahidratul comercial; deshidratarea este, de altfel, mult mai rapidă, ceea ce se manifestă în analiza termică diferenţială printr-un vîrf mult mai pronunţat şi mai ascuţit. În sfîrşit, se observă formarea foarte netă a unui monohidrat şi a anhidridei fără apă reziduală.

D. Descompunerea amestecurilor eterogene

de $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ *recristalizat şi spălat şi de* $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ *cu adaos de acid sulfuric*

În figura 9 sînt reprezentate curbele ce corespund deshidratării, la o presiune de vapori de apă de 17 mm col. Hg, ale produselor:

— $BeSO_4.4\,H_2O$ recristalizat şi spălat (produs A_1—curba A_1);

— $BeSO_4.4\,H_2O$ recristalizat şi spălat, cu adaos de 3% în greutate acid sulfuric 66°Bé (produs A_2— curba A_2).

Fiecare dintre cele două curbe nu corespunde decît deshidratării tetrahidratului în dihidrat, şi în fiecare caz s-au reprezentat, simultan cu variaţiile de masă, şi curbele A'_1 şi A'_2, care corespund analizelor termice diferenţiale. De asemenea, tot pe aceeaşi figură s-au reprezentat şi deshidratările următoarelor produse:

— amestec eterogen de A_1 şi A_2 (circa 50% din fiecare) (curbele B_1 şi B'_1);

— produsul Fluka original (curbele B_2 şi B'_2).

Pentru ca diagramele ce corespund analizei termice diferenţiale să fie mai uşor de urmărit, au fost reprezentate separat, în partea de jos a figurii.

III. Interpretarea rezultatelor

1. Observaţii preliminare

Examinînd figura 9 reiese imediat faptul că, la aceeaşi presiune, temperatura de început a descompunerii produsului comercial B_2 este exact aceeaşi ca cea a tetrahidratului cu adaos de acid sulfuric, A_2;

reiese, de asemenea, că tetrahidratul A'_1, recristalizat și spălat, are o comportare cinetică total diferită de produsele A_2 și B_2; evoluția sa este mult mai simplă decît cea a produsului comercial B_2; diagrama de analiză termică diferențială corespunzătoare A'_1 nu prezintă, într-adevăr, decît un singur vîrf, ale cărui extremități corespund cu linia de bază; în schimb, produsul comercial B_2 prezintă două vîrfuri prost separate, fără revenire pe linia de origine, ceea ce indică desfășurarea simultană a celor două procese.

Se mai pot semnala și alte caracteristici, nu mai puțin evidente: începutul descompunerii produsului A_1, recristalizat și spălat, are loc (de altfel celelalte condiții fiind egale) la o temperatură mai ridicată decît începutul descompunerii produsului comercial B_2 sau a compusului acidulat A_2; în schimb, sfîrșitul transformării sale se produce aproape la aceeași temperatură ca și cea a produsului B_1.

Rezultatele obținute permit să se presupună că tetrahidratul comercial este un amestec eterogen de doi tetrahidrați, unul conținînd mici cantități de acid sulfuric și celălalt, pur, asimilabil produsului recristalizat și spălat, A_1. Aceasta a determinat studierea comportării unui amestec sintetic obținut cu aceste două produse. Așadar, dacă se folosește o probă din acești doi tetrahidrați, preparați în condițiile descrise și amestecați în proporție de 50%, se obține o curbă B_1, care seamănă cu B_2, obținută cu produsul comercial. Analogia se extinde și la înregistrările de analiză termică diferențială: B'_1 prezintă două vîrfuri care nu sînt distincte, ca B'_2, cu intensitate relativ apropiată a acestor două maxime.

După cum s-a arătat, recristalizarea tetrahidratului și spălarea cristalelor obținute deplasează spre temperaturi superioare — cu circa 30°C, la o presiune de 17 mm vapori de apă — evoluția descompunerii. Totul se petrece ca și cum acest tratament ar elimina de pe suprafețele cristaline centrii inițiatori ai transformării: cînd ei există, este suficient să se producă o încălzire moderată, pentru ca reacția să se dezvolte, dar cînd au fost eliminați prin spălare, deshidratarea nu începe și nu se propagă decît la o temperatură mai înaltă, la care ridicarea temperaturii favorizează crearea de noi « nuclee ». Asemenea constatări experimentale, legate de cunoștințele existente asupra rolului germinației în dezvoltarea reacțiilor, au determinat pe autor să cerceteze rolul acestor centri în transformările studiate, în special în acțiunea privilegiată a acidului sulfuric.

Din toate aceste observații preliminare rezultă că nu se poate interpreta convenabil comportarea tetrahidratului comercial decît atunci cînd se va explica comportarea tetrahidratului recristalizat și spălat, cît și cea a tetrahidratului cu un adaos mic de acid sulfuric. Se va începe cu studiul rezultatelor mai simple: cele ce corespund $BeSO_4.4\,H_2O$ recristalizat. Se va studia apoi tetrahidratul acidulat, încercîndu-se să se interpreteze rolul acidului sulfuric în însămînțarea prealabilă a mediului. Abia după ce va fi studiat acest din urmă caz, cît și influența cantităților de acid sulfuric inferioare celor indicate (3%) se va putea trece la interpretarea diagramelor obținute cu sarea comercială.

2. Descompunerea sulfatului de beriliu tetrahidrat pur recristalizat

Trecerea tetrahidratului în dihidrat se desfășoară normal și palierul dihidratului este bine caracterizat.

În schimb, descompunerea dihidratului prezintă un anumit număr de particularități. Reacțiile sînt foarte lente, nici un palier nu caracterizează monohidratul; totuși există un punct de inflexiune la tangenta neverticală, care corespunde la un conținut de apă inferior monohidratului, îndepărtarea ultimelor urme de apă fiind foarte dificilă la presiune scăzută.

Într-o lucrare anterioară [22] s-a arătat că în descompunerea $CuSO_4.5\,H_2O$ se obțin fenomene apropiate, la presiune scăzută. Aceste fenomene au fost explicate prin intervenția unei faze amorfe, a cărei cristalizare a fost favorizată de o ridicare a presiunii de vapori de apă. Și în cazul de față se constată acțiunea favorabilă a unei asemenea ridicări de presiune, dar efectul produs nu este suficient pentru a da naștere unui palier net pe porțiunea monohidratului. S-au realizat experiențe complimentare la presiuni mai scăzute (pînă la 1 mm col. Hg) și mai ridicate (pînă la 600 mm col. Hg). La presiune foarte scăzută, curba de descompunere nu prezintă nici o încetinire, care ar putea să indice prezența monohidratului; de la 150 la 600 mm col. Hg, curbele obținute practic nu variază. Se pare, deci, că acțiunea de ridicare a presiunii se face simțită la nivelul presiunilor scăzute, apoi devine practic neglijabilă. Se poate crede, deci, că separarea monohidratului este imposibilă în aceste condiții, abstracție făcînd însă de acțiunea presiunilor de apă mult mai ridicate. Produsul, care prezintă o compoziție apropiată de cea a monohidratului, poate fi considerat ca un corp « prost cristalizat », fără să se poată da o semnificație precisă acestor termeni.

Prin urmare, autorul a căutat să obțină separarea monohidratului efectuînd experiențele cu încălzire foarte lentă. Se remarcă însă că experiențele lui Krauss și Gerlach [11] realizate la o presiune de circa 20 mm col. Hg, printr-o metodă izobară cu încălzire discontinuă (care se poate asimila cu o încălzire extrem de lentă), nu arată nici o indicație asupra existenței monohidratului în aceste condiții.

Pentru sfîrșitul deshidratării se poate aplica un același tip de raționament. Totuși, aici pierderea de apă nu poate fi excedentară; se constată, dimpotrivă, că la presiune scăzută ultimele urme de apă sînt greu de eliminat, fenomen constatat de multă vreme în acest tip de descompunere [23]. Ridicarea presiunii permite să se ajungă la o pierdere de apă practic totală, dar reacția rămîne lentă. Diagramele de difracție cu raze X prezintă linii mai groase, care indică o proastă cristalizare.

3. Acțiunea acidului sulfuric

Compararea rezultatelor obținute, pe de o parte, cu sarea recristalizată, iar pe de altă parte cu sarea acidulată pune în evidență acțiunea acidului sulfuric.

a) Trecerea tetrahidratului în dihidrat. Acidul sulfuric face să scadă temperatura la care începe descompunerea; el accelerează reacția.

b) Trecerea dihidratului în monohidrat. Acidul sulfuric are aceleași efecte, acce-

lerarea reacţiei fiind însă mult mai sensibilă. În plus, el permite să se obţină un palier caracteristic pentru existenţa unui monohidrat stabil într-un anumit interval de temperatură şi de presiune.

c) Trecerea monohidratului în sare anhidră. Temperatura la care începe descompunerea este aici şi mai scăzută; reacţia este considerabil accelerată; deshidratarea este totală, chiar la presiune scăzută, iar diagramele de difracţie cu raze X prezintă linii fine.

4. Comportarea sării comerciale

a) Trecerea tetrahidratului în dihidrat. Rezultatele indică net că sarea comercială se comportă ca un amestec de sulfat pur şi de sulfat acidulat, dezvoltarea reacţiei pe cristale îmbibate cu acid neinfluenţînd decît puţin descompunerea cristalelor de sare pură.

b) Trecerea dihidratului în monohidrat. În timp ce reacţia precedentă a dat întotdeauna un rezultat asemănător, în acest caz se pot obţine trei comportări diferite.

Rezultatele se interpretează convenabil dacă se admite o influenţă a cantităţii de acid reţinute de către cristale, pe cînd, pentru transformarea precedentă, problema ar putea fi redusă la cazul unui simplu amestec de sare pură şi de sare acidulată, aici trebuie să se ia în considerare cazul unui amestec de cristale îmbibate cu o cantitate variabilă de acid sulfuric.

Cazul 1 (curba *a*, fig. 6). Nici unul dintre cristale nu a reţinut o cantitate suficientă de acid sulfuric; se obţine o comportare identică cu cea a sării pure (recristalizată).

Cazul 2 (curbele din fig. 5). Cantitatea de acid reţinută de anumite cristale este mai mare. Se obţin două efecte succesive, ca şi în cazul tetrahidratului. Transformarea rămîne totuşi foarte lentă, chiar la începutul desfăşurării sale. Monohidratul nu este caracterizat de un palier. Acidul sulfuric face deci să scadă pragul de reacţie, fără ca totuşi să o accelereze.

Cazul 3 (curbele *b* şi *c*, fig. 6). Cantitatea de acid sulfuric reţinută de anumite cristale este şi mai mare. Transformarea este considerabil accelerată şi practic nu prezintă nici o încetinire, palierul monohidratului fiind bine caracterizat. Ca şi mai înainte, acidul sulfuric face să scadă pragul de descompunere, dar în plus el accelerează transformarea şi acţiunea sa se întinde în toată masa: dezvoltarea reacţiei pe anumite cristale influenţează deci puternic asupra reacţiei cristalelor vecine. Produsul de reacţie este modificat (caracterizarea monohidratului).

c) Trecerea monohidratului în sare anhidră. Făcînd acelaşi raţionament, se vor deosebi două cazuri:

Cazul 1 (curbele din fig. 5, curbele *a* şi *c* din fig. 6). Cantitatea de acid este insuficientă pentru toate cristalele şi nu se produce nici un efect.

Cazul 2 (curbele *b*, fig. 6). Anumite cristale au reţinut o cantitate mai importantă de acid sulfuric. Transformarea se separă în două părţi: în prima parte reacţia are loc la o temperatură inferioară şi este accelerată considerabil, iar în cea de-a doua parte reacţia se desfăşoară ca mai înainte. Prin urmare, acidul sulfuric face să scadă temperatura de descompunere, accelerează reacţia, modifică natura produsului obţinut (deshidratare completă, produs bine cristalizat), dar reacţia care are loc pe anumite cristale nu influenţează cristalele vecine.

5. Modul de acţiune a acidului sulfuric

Se ştie că reacţiile eterogene şi respectiv reacţiile de descompunere termică comportă ca fază iniţială o perioadă de germinaţie [24]. De aceea este normal să se presupună că acţiunea acidului sulfuric constă în favorizarea acestei germinaţii. Se poate compara rolul acidului sulfuric cu cel pe care îl are în sistemul ternar $BeSO_4$— H_2SO_4— H_2O. Atunci cînd concentraţia acidului creşte în soluţie, solidul în echilibru este constituit din săruri hidratate, care conţin din ce în ce mai puţină apă. Acelaşi lucru se petrece şi în acest caz, putînd totuşi să existe diferenţe datorită caracterului particular al sistemului constituit din cristale ce reţin o cantitate mică de acid sulfuric pe suprafaţa lor.

a) Transformarea tetrahidrat → dihidrat. Prezenţa germenilor de dihidrat este suficientă pentru a explica micşorarea pragului de descompunere şi uşoara accelerare a reacţiei. Trebuie totuşi, în plus, să se admită că germenii trebuie să se formeze direct pe suprafaţa cristalelor, din moment ce s-a observat că dezvoltarea reacţiei pe anumite cristale nu are decît o mică influenţă asupra descompunerii cristalelor vecine. Aceasta se completează cu o experienţă suplimentară: dacă sarea iniţială pură se amestecă cu o cantitate mică de dihidrat preparat separat, nu se remarcă nici o schimbare a curbei de descompunere.

b) Transformarea dihidrat → monohidrat. Trebuie să se deosebească două mecanisme de acţiune, în funcţie de cantitatea de acid.

Pentru o cantitate mică de acid, apariţia germenilor explică micşorarea pragului de reacţie, dar reacţia globală practic nu este accelerată, iar produsul final este prost cristalizat. Se poate presupune că germenii iniţiali sînt şi ei prost cristalizaţi sau că prezenţa germenilor cristalizaţi nu este suficientă pentru a declanşa o reacţie rapidă care să ducă la un monohidrat bine caracterizat.

Acest efect este obţinut atunci cînd creşte cantitatea de acid, fie pentru că germenii iniţiali sînt mai perfecţi, fie pentru că acidul sulfuric are o acţiune specifică comparabilă cu cea a vaporilor de apă. Oricum ar fi, rapiditatea reacţiei obţinute, care se propagă întregii mase, arată clar că dificultatea de cristalizare stă la baza desfăşurării lente a reacţiilor în absenţa acidului sulfuric.

c) Transformarea monohidrat → sare anhidră. În acest caz, în afară de scăderea pragului de reacţie, se poate remarca, în plus, o puternică accelerare. În cazul sării comerciale atunci cînd se produce un efect, reacţia anterioară totdeauna dă naştere unui monohidrat bine definit. Această condiţie nu este însă suficientă, ceea ce arată că — pentru această din urmă transformare (*c*) — cantitatea de acid necesară este mai importantă, după cum reiese

din compararea cu sistemul ternar. Acțiunea acidului poate fi explicată în mod analog; nu se remarcă însă vreo scădere a pragului de reacție fără accelerare simultană și, în plus, transformarea rapidă nu se propagă întregii mase, deși produsul obținut este bine cristalizat (prezență constantă a unei ultime etape, lente, în cazul sării comerciale).

IV. Concluzii

Explicațiile de pînă acum permit să se interpreteze în mod coerent diversele aspecte calitative atît ale înregistrărilor termogravimetrice, cît și de analiză termică diferențială, făcute simultan pe aceleași probe. Ele explică divergențele anterioare ce existau în ceea ce privește eventualitatea apariției monohidratului. În deshidratarea unui produs curat, monohidratul nu se formează, deoarece condițiile de lucru sînt în așa fel încît formarea germenilor de monohidrat — fără a căror existență nu se poate concepe creșterea lor și, prin urmare, formarea cristalelor de $BeSO_4.H_2O$ — nu se poate produce. În schimb, cînd se adaugă suficient acid sulfuric, pentru ca simpla sa prezență să permită formarea lor la temperatură destul de scăzută, acești germeni, odată creați, se dezvoltă imediat ce condițiile de temperatură le permit și se obține foarte ușor monohidratul foarte bine cristalizat. Același lucru se petrece cu sarea anhidră. Urme, mai mult sau mai puțin importante, de acid sulfuric modifică deci totodată și viteza de reacție și natura produselor obținute.

În ceea ce privește comportarea sării comerciale, ea se explică prin eterogenitatea repartiției urmelor de acid sulfuric în cristalite.

În sfîrșit, această lucrare pune în evidență — în afară de existența monohidratului sulfatului de beriliu, anterior foarte controversată — importanța fenomenelor de germinație prealabilă în transformările unui hidrat în hidratul următor.

Dacă se caută exemple de săruri care să manifeste comportări apropiate, se poate, fără îndoială, să se asemene transformarea tetrahidratului în dihidrat cu deshidratarea fosfatului monocalcic [26]. Diferența netă între fazele obținute fără adaos de acid și fazele « bine cristalizate» obținute după acidulare duce la o comparare cu hemihidrații α și β ai sulfatului de calciu.

Bibliografie

1. Klatzo, G. În: J. Prakt. Chem. **106**, 1869, p. 234.
2. Atterberg, A. În: Bull. Soc. Chim. 2, **19**, 1873, p. 497.
3. Levimalvano, M. În: Z. Anorg. Chem. **48**, 1906, p. 446.
4. Taboury, F. În: Comptes Rendus **159**, 1914, p. 180.
5. Terem, H. N. În: Comptes Rendus **222**, 1946, p. 1 347.
6. Naray-Szabo, I. și Kalman, A. În: Acta Chim. Hung. **34**, 1962, p. 203.
7. Petersen, D. R., Rinn, H. W. și Sutton, S. T. În: J. Phys. Chem. **68**, 1964, p. 3 057.
8. Nielson, L. F. și Petterson, O. În: Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1880, p. 1 451.
9. Krüss, G. și Morath, H. În: Ann. Chem. **262**, 1891, p. 47.
10. Parsons, C. L. În: Z. Anorg. Chem. Allgem. **42**, 1904, p. 250; J. Am. Chem. Soc. **26**, 1904, p. 1 433.
11. Krauss, F. și Gerlach, H. În: Z. Anorg. Allgem. Chem. **140**, 1924, p. 61.
12. Novoselova, A. V. și Levina, M. V. În: Zhur. Obshch Khim. **8**, 1938, p. 1 143.
13. Rohmer, R. În: Bull. Soc. Chim. **5**, nr. 10, 1943, p. 468.
14. Campbell, A. N., Sukava, A. J. și Koop, J. În: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 2 831.
15. X — Ray Powder Data File, A.S.T.M. card. 5—0350.
16. Bear, I. J. și Turnbull, A. G. În: J. Phys. Chem. **70**, 1966, p. 711
17. Langer, H. G. și Gohlke, R. S. În: Anal. Chem. **35**, 1963, p. 1 301.
18. Fialkov, Ya. A. și Shargorodski, S. D. În: Zhur. Obshch. Khim. **18**, 1948, p. 1 747.
19. Gordon, B. E. și Denisov, A. M. În: Ukr. Khim. Zhur. **19**, 1953, p. 368.
20. Pannetier, G., Guenot, J. și Valicon, J. L. În: Bull. Soc. Chim. (sub tipar).
21. Pannetier, G., Guenot, J. și Manoli, J. M. În: Bull. Soc. Chim., 1964, p. 2 828.
22. Pannetier, G., Guenot, J. și Manoli, J. M. În: Bull. Soc. Chim., 1964, p. 2 832.
23. Menzies, A.W.C. și Potter, P. D. În: J. Am. Chem. Soc. **34**, 1912, p. 1 452.
24 Garner, W. E. Chemistry of the solid State, Butterworths, London, 1955.
25. Rabatin, J. G., Gale, R. H. și Newkirk, A. E. În: J. Phys. Chem. **64**, 1960, p. 49.
26. de Sallier Dupin, A. Thèse, Paris, 1966.

A. Popescu, A. Szabo şi I. V. Nicolescu*

ACTIVITATEA CATALITICĂ A SISTEMULUI MoO_3—Fe_2O_3 ÎN PROCESUL DE OXIDARE A ALCOOLULUI METILIC ÎN ALDEHIDĂ FORMICĂ**

Procedeele moderne de oxidare catalitică a alcoolului metilic în aldehidă formică folosesc catalizatorii de MoO_3— Fe_2O_3. O trecere în revistă a literaturii de specialitate în acest domeniu denotă interesul care îl prezintă catalizatorii de MoO_3— Fe_2O_3 comparativ cu catalizatorii pe bază de argint [1—8] în procesul industrial de fabricare a aldehidei formice.

În cazul acestor catalizatori oxizi, randamentul şi efectul termic al procesului sînt mai mari decît în cazul folosirii catalizatorilor metilici. Comparativ cu catalizatorul de argint, catalizatorii pe bază de MoO_3— Fe_2O_3, fiind mai activi şi selectivi la temperaturi relativ scăzute (280—320°C), permit obţinerea unei aldehide formice lipsite practic de alcool metilic şi cu aciditatea foarte mică.

Un catalizator activ pentru acest proces a fost indicat de H. Adkins în 1931 [9] şi era format din cantităţi echimoleculare de oxid de fier şi oxid de molibden.

Cu excepţia brevetelor [10—17] care se referă mai mult la metodele de obţinere a catalizatorilor MoO_3— Fe_2O_3, în literatura de specialitate se găsesc puţine studii referitoare la activitatea acestora în funcţie de compoziţia lor chimică şi structura componentului activ. În acest sens pot fi citate lucrările lui H. Adkins [9], G. K. Boreskov şi colaboratorii [18, 19], care au arătat că în aceşti catalizatori componentul activ este molibdatul normal de fier ($Fe_2O_3 \cdot 3\ MoO_3$).

În mod asemănător, alţi autori [20] consideră că, pornind de la sărurile solubile de molibden şi fier, în afară de molibdatul normal de fier, poate avea loc şi formarea unor heteropoliacizi.

O importanţă deosebită s-a acordat cercetărilor privind mecanismul oxidării alcoolului metilic la aldehidă formică în prezenţa catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3. În acest sens opiniile diverşilor autori sînt diferite, însă majoritatea susţin că procesul poate fi descris mulţumitor după un mecanism de oxidoreducere, conform căruia oxidarea alcoolului metilic se realizează prin intermediul oxigenului din reţeaua catalizatorului [5, 6, 21—24].

În această lucrare s-a studiat o serie de catalizatori pe bază de oxid de molibden-oxid de fier, urmărindu-se influenţa compoziţiei chimice asupra activităţii reale a acestora. S-a urmărit, de asemenea, influenţa temperaturii şi a timpului de contact asupra gradului de transformare a alcoolului metilic în aldehidă formică.

Activitatea catalizatorilor preparaţi s-a apreciat comparativ cu a unui catalizator industrial (Combinatul chimic « Victoria ») de provenienţă Montecatini.

Efectuarea acestui studiu a prezentat interes şi datorită faptului că din lucrările [18, 19] rezultă că compoziţii de catalizatori care corespund raportului dintre numărul de atomi Mo: Fe cuprins între 1,7 şi 4,0 se plasează pe panta descrescătoare a curbei de activitate specifică. Este de menţionat, însă, că un catalizator industrial (Montecatini) care a dat performanţe bune atît în instalaţie, cît şi în laborator, are o compoziţie corespunzătoare raportului Mo: Fe = 2,3, adică, [19], se plasează în domeniul compoziţiilor cu activitate redusă.

Autorii au considerat util să aducă unele precizări referitoare la această neconcordanţă. Pentru aceasta, s-a determinat activitatea catalizatorilor cu compoziţii diferite, Mo: Fe = 0,84—3,27, domeniu în care se plasează şi catalizatorul industrial menţionat.

Partea experimentală

Prepararea catalizatorilor

Substanţele iniţiale folosite la prepararea catalizatorilor au fost: $(NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ p.a., $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ p.a., soluţie de amoniac şi HCl p.a.

Compoziţia chimică a catalizatorilor preparaţi s-a caracterizat prin diversele valori ale raportului numărului de atomi Mo: Fe şi care, pentru simplificarea discuţiilor, se va nota prin *R*.

Catalizatorii au fost preparaţi prin coprecipitare la *p*H constant, *p*H = 2, şi temperatura de 60°C, prin introducerea soluţiei de clorură ferică în soluţia de molibdat de amoniu sub continuă agitare.

* Universitatea Bucureşti, Facultatea de chimie, catedra de chimie tehnologică.

** Lucrare prezentată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

Compoziția chimică a precipitatului se poate modifica ușor prin simpla variație a raportului cantităților de reactivi inițiali.

Precipitatele astfel obținute se filtrează și apoi se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea ionilor de clor. Prelucrarea termică a catalizatorilor a fost precedată de operația de pastilare sub forma unor cilindri cu diametrul de 3 mm și înălțimea de 2 mm.

Activarea termică a catalizatorilor s-a efectuat timp de 5 ore la 420°C.

Analiza chimică a catalizatorilor calcinați s-a efectuat prin dizolvarea lor în HCl concentrat și precipitarea fierului la 80°C cu amoniac concentrat sub formă de $Fe(OH)_3$. Hidroxidul feric a fost apoi calcinat la Fe_2O_3. Molibdatul s-a determinat sub formă de fosfomolibdat de amoniu. În tabela 1 s-a trecut compoziția catalizatorilor exprimată în % Fe_2O_3; % MoO_3 și $\frac{Mo}{Fe} = R$.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CATALIZATORILOR $MoO_3 - Fe_2O_3$

Nr. catalizatorului	$R = \frac{Mo}{Fe}$	Compoziția	
		% Fe_2O_3	% MoO_3
1	0,84	39,7	60,30
2	1,88	22,87	77,13
3	2,06	21,27	78,73
4*	2,31	19,26	80,74
5	2,39	18,86	81,14
6	3,27	14,52	85,48

* Catalizatorul 4 este de proveniență industrială — Montecatini.

Determinarea activității catalizatorilor

Aprecierea activității catalizatorilor s-a făcut prin efectuarea reacției de oxidare a alcoolului metilic la temperaturile de 220, 260 și 300°C. Pentru fiecare temperatură s-a lucrat la vitezele volumare 4, 6 și 8 N l amestec/g cat. h, menținînd raportul aer/alcool metilic constant, egal cu 15/l.

Experiențele au fost efectuate într-o instalație de laborator, care conține un reactor de cuarț cu diametrul de 18 mm și în care s-au introdus 15 cm^3 de catalizator. Prin reactorul menținut la temperatură constantă s-a trecut amestecul de aer — alcool metilic introdus în reactor.

Determinarea aldehidei formice din produsele de reacție, după absorbție în apă, a fost efectuată prin metoda gravimetrică de dozare cu dimedonă. În apele de spălare s-a determinat, de asemenea, și acidul formic prin titrare cu alcalii. Alte produse de oxidare în apele de spălare nu s-au determinat.

Alcoolul metilic p.a. a prezentat următoarele însușiri fizice: $d_4^{20} = 0{,}7915$; p.f. = 65°C la 760 mm col. Hg; $n_0^{20} = 1{,}3295$; tensiune de vapori la 20°C = 98 mm col. Hg.

Activitatea catalizatorilor studiați s-a evaluat în funcție de randamentele de transformare a alcoolului metilic în aldehidă formică (η = moli CH_2O obținuți/moli CH_3OH introduși).

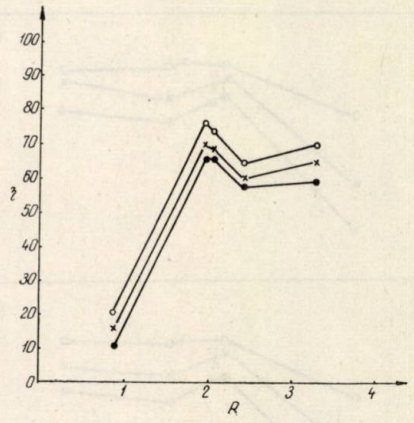


Fig. 1. Variația activității catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 în funcție de valoarea raportului R, la 220°C:
● — $V_v = 4N$ l amestec/g cat. h; × — $V_v = 6N$ l amestec/g cat. h; ○ — $V_v = 8N$ l amestec/g cat. h.

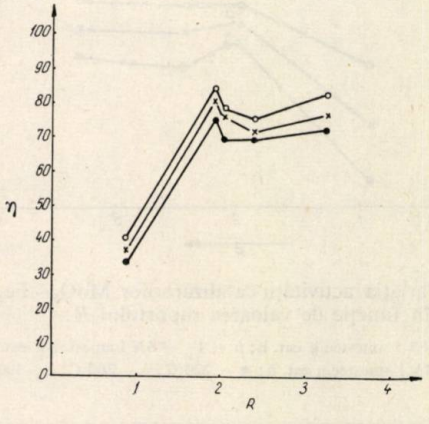


Fig. 2. Variația activității catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 în funcție de valoarea raportului R, la 260°C:
● — $V_v = 4N$ l amestec/g cat. h; × — $V_v = 6N$ l amestec/g cat. h; ○ — $V_v = 8N$ l amestec/g cat. h.

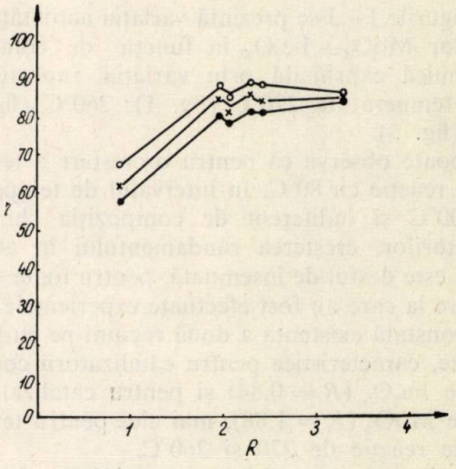


Fig. 3. Variația activității catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 în funcție de valoarea raportului R, la 300°C:
● — $V_v = 4N$ l amestec/g cat. h; × — $V_v = 6N$ l amestec/g cat. h; ○ — $V_v = 8N$ l amestec/g cat. h.

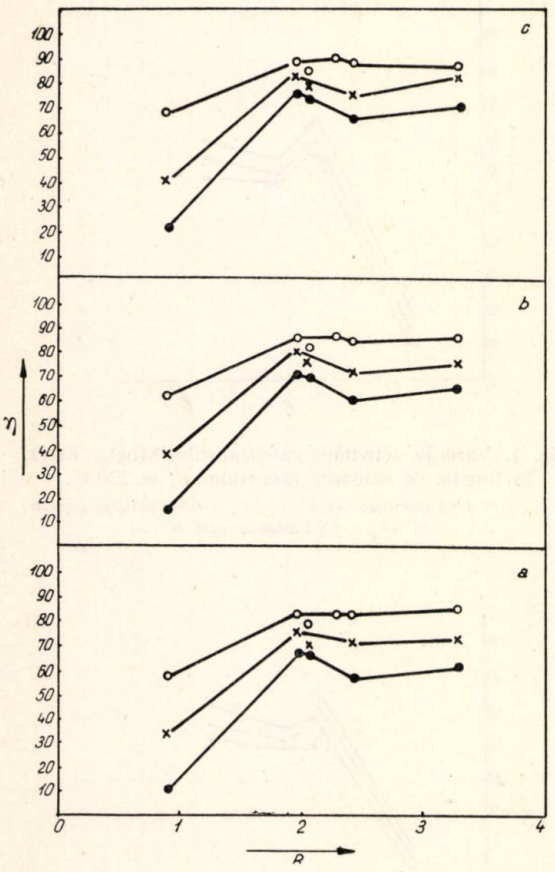


Fig. 4. Variația activității catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 în funcție de valoarea raportului R:

a — $V_v = 4N$ l amestec/g cat. h; b — $V_v = 6N$ l amestec/g cat. h; c — $V_v = 8N$ l amestec/g cat. h; • — 220°C; × — 260°C; ○ — 300°C.

Prezentarea și discuția rezultatelor experimentale

Rezultatele experimentale privind activitatea catalizatorilor preparați și studiați de autori sînt înscrise în figurile 1—7.

În figurile 1—3 se prezintă variația activității catalizatorilor MoO_3— Fe_2O_3 în funcție de compoziția lor chimică exprimată prin variația raportului R, pentru temperatura 220°C (fig. 1); 260°C (fig. 2) și 300°C (fig. 3).

Se poate observa că pentru o creștere a temperaturii de reacție cu 80°C, în intervalul de temperatură 220—300°C și indiferent de compoziția chimică a catalizatorilor, creșterea randamentului în aldehidă formică este destul de însemnată, pentru toate vitezele volumare la care au fost efectuate experiențele.

Se constată existența a două regiuni pe curbele de activitate, caracteristice pentru catalizatorii conținînd exces de Fe_2O_3 ($R = 0{,}84$) și pentru catalizatorii cu exces de MoO_3 ($R = 1{,}88$), mai ales pentru temperaturile de reacție de 220 și 260°C.

Se observă că activitatea minimă, la toate temperaturile studiate, o prezintă catalizatorul cu $R = 0{,}84$.

În figura 3 s-a înscris și activitatea catalizatorului de proveniență industrială corespunzător raportului $R = 2{,}31$. Se observă că activitatea acestuia este practic egală cu cea a catalizatorului corespunzător raportului $R = 1{,}88$ și $R = 2{,}39$ și superioară celorlalți catalizatori studiați.

Același fenomen se poate observa și în figura 4 (a, b, c), unde s-a reprezentat variația activității catalizatorilor în funcție de compoziția lor chimică la vitezele volumare de 4, 6, 8 N l amestec/l g cat. h.

Variația activității reale a catalizatorilor în funcție de conținutul în MoO_3 și Fe_2O_3 se poate explica dacă, conform observațiilor făcute de alți cercetători [18,20], se admite că în condițiile de preparare a catalizatorilor are loc formarea componentului activ — molibdatul normal de fier, $Fe_2(MoO_4)_3$, pus în evidență prin determinări röntgenografice și magnetice [19].

Activitatea minimă a catalizatorului cu $R = 0{,}84$ se explică prin aceea că prezența excesului de aproximativ 12% Fe_2O_3 față de cantitățile echimoleculare de oxizi necesare formării molibdatului normal de fier favorizează conversia alcoolului metilic, dar micșorează selectivitatea catalizatorului la transformarea alcoolului metilic în aldehidă formică [9].

Catalizatorii cu activitate ridicată corespund celor care conțin un exces de MoO_3 față de cantitățile echimoleculare de oxizi necesare formării $Fe_2(MoO_4)_3$.

Trebuie semnalat faptul că, în timp ce în cazul catalizatorilor studiați în lucrarea [18] orice mărire a raportului R ($R > 1{,}70$) provoacă o scădere continuă a activității catalitice, în determinările efectuate de autori se observă o variație diferită a activității, funcție de raportul Mo: Fe, determinată în mare măsură de creșterea temperaturii de reacție.

În cazul temperaturii de reacție de 220 și 260°C (fig. 1 și 2), pentru creșterea valorii raportului R, activitatea, după ce trece printr-un minim, continuă apoi să crească ($R = 3{,}27$), fără însă a atinge valoarea activității catalizatorului corespunzător raportului $R = 1{,}88$.

Pentru temperatura de reacție de 300°C (fig. 3) și $V = 8N$ l amestec/g cat. h., curba *III*, catalizatorii cu $R = 1{,}88$; 2,31 (catalizator industrial) și 2,39 prezintă activități similare, iar pentru valori mai mari ale lui R ($R > 2{,}40$), activitatea scade încet ($R = 3{,}27$).

Ordinea activității catalizatorilor studiați rezultă, de asemenea, și din figura 5. Se poate observa, după cum s-a menționat, că pentru viteza volumară de $8N$ l amestec/g cat. h și temperatura de reacție 300°C, catalizatorii cu compoziții corespunzătoare raportului $R = 1{,}88$; 2,39 și, respectiv, catalizatorul industrial $R = 2{,}31$ prezintă activități optime.

Rezultatele obținute arată că MoO_3 se comportă ca un promotor dacă se găsește într-un exces de 3,0—4% față de componentul activ, molibdatul normal de fier, prezent în toți catalizatorii studiați. Pentru condiții de reacție similare cu cele din instalația industrială (temperatura = 300°C), se pune în evidență un domeniu de compoziții care asigură catalizatorilor o activitate bună, 77—81% MoO_3.

Pentru a obține informații în plus cu privire la activitatea și la modul de acțiune a catalizatorilor studiați, s-a utilizat ecuația cinetică propusă de M. D e n t e și colaboratorii [6] în scopul calculării

energiei aparente de activare a procesului global de oxidare a alcoolului metilic în aldehidă formică:

$$v = \frac{p_{O_2}^{1/2} p_{CH_3OH}^{1/2}}{a(T) p_{O_2}^{1/2} + b(T) p_{CH_3OH}^{1/2}} \qquad (1)$$

unde:

p_{O_2}, p_{CH_3OH} sînt presiunile parțiale medii ale oxigenului și respectiv ale alcoolului metilic;

a, b — constantele dependente de temperatură;

$$a = \frac{1}{ck_1}; \quad b = \frac{1}{ck_2};$$

k_1, k_2 — constantele de viteză ale reacțiilor (1) și (2);

v — viteza medie de reacție, exprimată în $\frac{N\ 1\ CH_3OH}{g\ cat.\ h}$;

$v = \eta \cdot w$;

η — randamentul în moli CH_2O obținută/moli CH_3OH introdus;

w — debitul de alcool metilic introdus, $\frac{N\ 1\ CH_3OH}{g\ cat.\ h}$ în reacție.

Ecuația (1) descrie procesul de oxidare a alcoolului metilic după un mecanism de oxidoreducere conform căruia oxidarea alcoolului metilic se realizează prin intermediul oxigenului din rețeaua catalizatorului:

$$CH_3OH\ (g) + cat.\ ox. \xrightarrow{k_1} CH_2O\ (g) + H_2O\ (g) + cat.\ red. \qquad (2)$$

$$cat.\ red. + O_2\ (g) \xrightarrow{k_2} cat.\ ox. \qquad (3)$$

Deoarece parametrii a și b sînt invers proporționali cu constantele de viteză k_1 și respectiv k_2, este posibil să se calculeze și energia aparentă de activare a reacțiilor (2) și (3).

Verificarea ecuației (1) s-a făcut cu ajutorul datelor experimentale obținute în prezența catalizatorului corespunzînd raportului $R = 3{,}27$, cu exces maxim de MoO_3, dintre catalizatorii studiați.

În figura 6 se observă corelarea datelor experimentale cu ecuația cinetică (1).

Din această diagramă s-au determinat parametrii a și b, ca ordonată la origine, și respectiv coeficientul unghiular al dreptelor (tabela 2).

Energia aparentă de activare a procesului global s-a determinat grafic din figura 7, unde s-a reprezentat logaritmul parametrilor a și b în funcție de inversul temperaturii absolute.

Valorile energiei aparente de activare obținute au fost $E_1 \approx E_2 = 10{,}1$ kcal/mol.

Verificarea ecuației (1), care descrie acest proces, confirmă părerea că activitatea catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3, de compoziție variabilă, se datorește participării oxigenului din rețeaua catalizatorului.

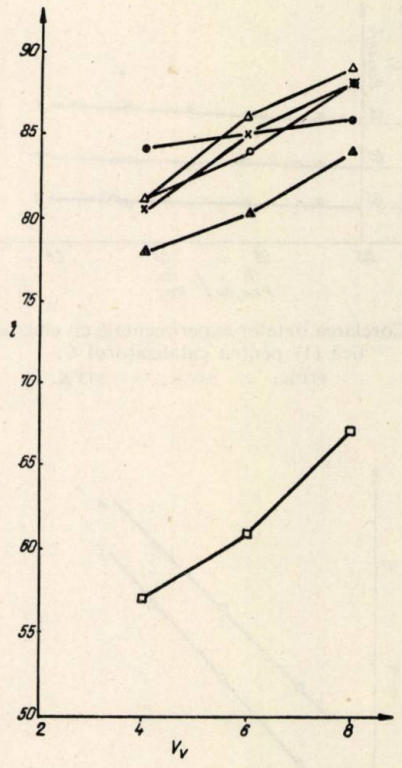


Fig. 5. Ordinea activității catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 (cat. 1—6) la 300°C:

□ — cat. 1; × — cat. 2; ▲ — cat. 3; Δ — cat. 4; ○ — cat. 5; ● — cat. 6.

Activitatea maximă a catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3, și mai ales selectivitatea lor în raport cu randamentele optime de CH_2O este condiționată de prezența în compoziția catalizatorilor a molibdatului de fier și a unui exces determinat de MoO_3 față de cantitățile echimoleculare ale celor doi oxizi.

Concluzii

Din studiul efectuat rezultă că activitatea și selectivitatea catalizatorului MoO_3— Fe_2O_3 sînt condiționate de prezența în compoziția catalizatorilor a combinației molibdat normal de fier și a unui exces de MoO_3 (3—4%) față de cantitățile echimoleculare ale celor doi oxizi. Se pune în evidență un domeniu optim al activității corespunzător compozițiilor care conțin 77—81% MoO_3 sau valori ale raportului dintre numărul de atomi Mo: Fe cuprins între 1,8 și 2,4

Tabela 2

Parametrii	220°C	260°C	300°C
a	1,10	0,70	0,35
b	0,687	0,375	0,185

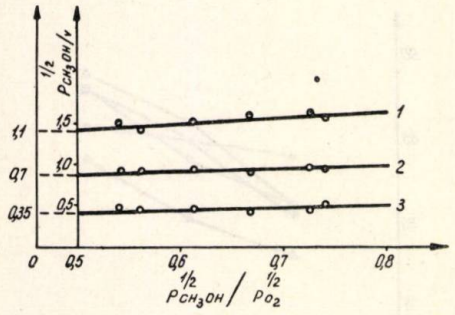


Fig. 6. Corelarea datelor experimentale cu ecuaţia cinetică (1) pentru catalizatorul 6:
1 – 493°K; *2* – 533°K; *3* – 573°K.

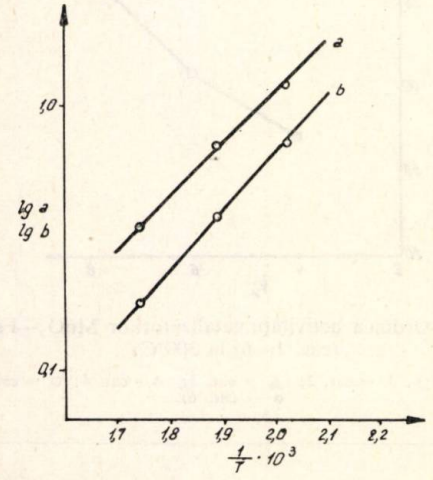


Fig. 7. Dependenţa parametrilor *a* şi *b* în funcţie de inversul temperaturii absolute, pentru catalizatorul 6.

pentru condiţiile de reacţie: temperatura = 300°C; $V_v = 8$ *N* l g cat. h; aer: $CH_3OH = 15:1$. În acest domeniu de activitate se încadrează şi catalizatorul utilizat în instalaţia industrială (Montecatini). S-a studiat activitatea reală a catalizatorilor cu compoziţii diferite, 60–85% MoO_3, în raport cu temperatura (220–300°C) şi cu viteza volumară (4–8 *N* l/g cat.h).

Energia aparentă de activare dedusă din cinetica de reacţie este aproximativ aceeaşi (10 kcal/mol) atît pentru reacţia de reducere, cît şi pentru reacţia de oxidare a catalizatorului.

Bibliografie

1. Sabatier P. – Reid, E., B., Catalysis in Organic chemistry, Van Nostrand Company, N. Y., 1922, p. 90–97.
2. Lowdermilk F. R. şi Day, A. R. În: J. Am. Chem. Soc. **52**, nr. 9, 1930, p. 3 535.
3. Hoder, R. M. Walace, R. D. şi Kenney, R. W. În: Ind. Eng. Chem. **44**, nr. 7 1952, p. 1 508.
4. * * * Bios nr. 978 şi nr. 1 331; TIAT nr. 999.
5. Jiru, P., Wichterlova, B. şi Tichy, J. Preprint. the Third International Congress of Catalysis. Amesterdam I, nr. 2, 1964.
6. Dente, M., Pappi, R. şi Pasquor, I. În: La Chimica e l'Industria (Milano) **46**, nr. 11, 1964, p. 1 326.
7. Greco, G., şi Soldano, U. În: Chem. Ing. Tech. **31**, nr. 12, 1959, p. 761.
8. Danziger, B. H. În: Ind. Eng. Chem. **47**, nr. 6, 1955, p. 1 495.
9. Adkins, H. şi Peterson, W. R. În: J. Am. Chem. Soc. **53**, nr. **4**, 1931, p. 1 512.
10. * * * Brevete S.U.A.: 2812308, 1957; 2812309, 1957; 2849492, 1957; 2849493, 1957; 3155627, 1964.
11. * * * Brevete britanice: 917850, 1963; 589292, 1944.
12. * * * Brevete italiene: 599419, 1959; 589718, 1959.
13. * * * Brevet austriac: 217444, 1961; 218539, 1961.
14. * * * Brevet francez: 1310499, 1961; 1310500, 1961.
15. * * * Brevet U.R.S.S.: 168649, 1964.
16. * * * Brevet german: 1144252, 1963; 1162343, 1964.
17. * * * Brevet belgian: 616482, 1962.
18. Kolovertnov, D. G., Boreskov, G. K., Dzisko, V. A., Popov, B. I., Tarasova, D. V. şi Belughina, G. G. În: Kin. i Kat. VI, nr. 6, 1965, p. 1 052.
19. Boreşkov, G. K., Kolovertnov, G. D., Kefeli, L. M., Pleasova, L. M., Karokciev, L. G., Mostihin, V. N., Popov, B. I., Dzisko, V. A., şi Tarasova, D. I. În: Kin. i Kat. VII, nr. 1, 1966, p. 144.
20. Baker, L. C.W., Foster, G., Tan, W., Sholnick, F. şi Mc. Cutchean, T. P. În J. Am. Chem. Soc. 77 nr. 8, 1955, p. 2 136.
21. Winter, E R. S. Adv. Catalysis, 10, 1958, p. 196.
22. Korpaceva, S. M. şi Rosen, A. M. În: Dokladî Akad. Nauk SSSR, **68**, 1949, p. 1 057.
23. Stroeva, S. S., Kulkov, N. B., şi Temkin, M. T. În: Dokladî Akad. Nauk SSSR. **124**, 1959, p. 628.
24. Popovski, V. V., Boreskov, G. K. şi Muzikantov, V. S. În: J. Fiz. Him. **35**, 1961, p. 192.

St. Anastasiu, R. Iordănescu, A. Anghelescu, Z. Dumitrescu, S. Pavel*

FOLOSIREA GLUCONATULUI DE SODIU ÎN AMESTECURILE DETERGENTE**

În domeniul agenților de spălare, impuritățile de ioni metalici provenite din ape dure (Ca, Mg), din ape feruginoase și din instalații (Fe, Cu, Mn etc.) au efecte negative asupra eficacității produselor de spălare. Astfel, ele provoacă depuneri de precipitate lipicioase și greu de îndepărtat, care la spălări repetate incrustează fibra, o îngălbenesc, dîndu-i un aspect de vechi și totodată un tușeu neplăcut. Precipitatele se datoresc, pe de o parte, combinațiilor agenților de suprafață ionogeni cu acești ioni metalici, iar pe de altă parte combinațiilor insolubile și uneori puternic colorate formate în mediul, de obicei alcalin, al flotei de spălare, de ionii metalici menționați [$Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ etc.].

Pentru anihilarea acestor efecte se introduc agenții sechestranți, care inactivează ionii metalici prin trecerea lor într-o formă solubilă în mediul de spălare.

În condiționarea detergenților ca agenți sechestranți specifici, mai ales pentru legarea Ca și Mg, se folosesc fosfați condensați [1—9]. Ei au, în același timp, și rolul de electroliți alcalini și de agenți defloculanți.

Ca agenți sechestranți specifici pentru fier și alte metale de tranziție se utilizează în diferite formulări produsele de tip EDTA [10, 11]. Gluconatul de sodiu nu este indicat în literatura pentru condiționarea detergenților uzuali [12], deși din studiile lui Kroll [10, 13, 14] rezultă că în ceea ce privește fierul este un agent sechestrant net superior EDTA, avînd o eficacitate bună în limite largi de *p*H și slab influențată de componenții apelor dure. Din alte studii rezultă că gluconatul de sodiu nu este toxic, fiind folosit ca produs alimentar [15], și nici corosiv față de metale, fiind un inhibitor de coroziune [14, 15, 17].

Ținînd seamă de aceste aspecte, în cele ce urmează se prezintă rezultatele studiilor efectuate de autori cu privire la posibilitățile de folosire a gluconatului de sodiu în formulările curente ale detergenților menajeri și industriali.

* Institutul de cercetări chimice (ICECHIM) — București.

** Comunicare prezentată la cel de-al XXXVI-lea Congres internațional de chimie industrială, Bruxelles, 1966.

I. Eficacitatea gluconatului de sodiu în compozițiile detergente

Considerîndu-se fierul ca cel mai reprezentativ dintre metalele de tranziție, prin efectul negativ marcant pe care îl produce în procesul de spălare, s-a urmărit experimental acțiunea de sechestrare pentru fier a gluconatului de sodiu și a agenților sechestranți uzuali în amestecurile detergente (EDTA, sare tetrasodică tripolifosfat de sodiu).

Metodele de evaluare

S-au folosit două tipuri de metode:

Metoda 1, care reprezintă o variantă, elaborată de autori, a metodei lui W. Aldrich [18], efectuează spălarea unor pînze impregnate cu ioni ferici, în flote conținînd agentul de sechestrare în prezența sau în absența detergentului.

Efectul de sechestrare se apreciază prin cantitatea procentuală de fier rămasă pe pînză după spălare (Fe_s) față de cantitatea inițială de fier din pînzele introduse (Fe_i):

$$Fe_{rezidual\ \%} = \frac{Fe_s}{Fe_i} \cdot 100$$

Acțiunea sechestrantă este cu atît mai bună cu cît cantitatea de fier rămasă pe pînză, după spălare, este mai mică.

Metoda 2, elaborată de autori, dă posibilitatea aprecierii efectului sechestrant al compozițiilor detergente în condiții mai apropiate de practică în ceea ce privește interacțiunea fibră-fier în procesul spălării. Această metodă are la bază principiul spălărilor repetate ale unor pînze albe, în ape feruginoase, conținînd agentul de spălare și de sechestrare [9, 19, 21]. Aprecierea acțiunii de sechestrare respectiv de prevenire a îngălbenirii pînzelor după spălări repetate, s-a făcut prin determinarea gradului de alb înainte de spălare (A_i) și după 5, 10, 15 și 20 spălări (A_s). Formula de calcul, analogă cu cea folosită la determinarea puterii de spălare, exprimă procentual,

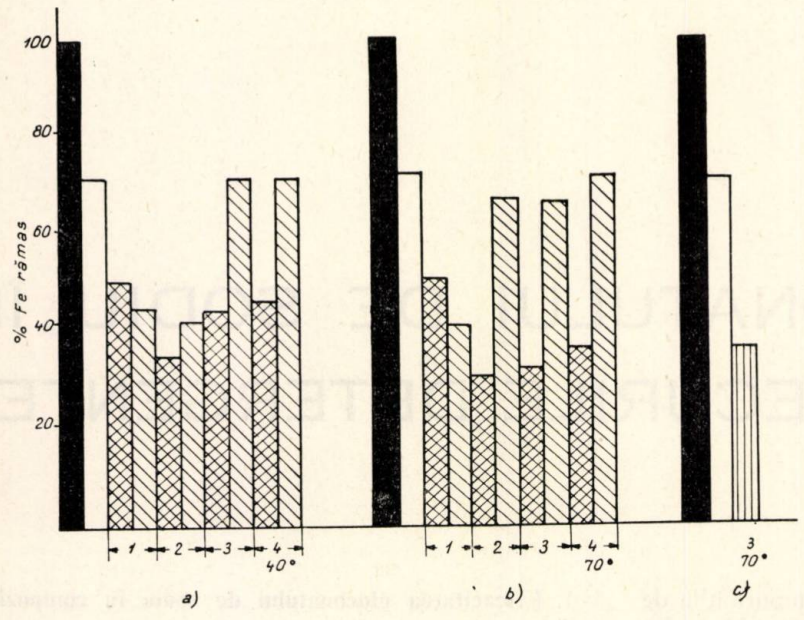


Fig. 1. Efectul sechestrant la 40 şi 70°C în ape de diverse durităţi (evaluări prin metoda I):

Spălări în apă: *1* — distilată; *2* — dură 10°dH; *3* — dură 15°dH; *4* — dură 20°dH; fier pe pînză: ■ iniţial; □ — după spălare cu apă; ⊠ — după spălare cu gluconat 0,2 g/l; ▨ — după spălare cu EDTA 0,2 g/l; ▥ — după spălare cu tripolifosfat 3 g/l.

efectul obţinut după n spălări $(A_s - A_i)$ faţă de efectul maxim posibil $(100 - A_i)$:

$$S = \frac{A_s - A_i}{100 - A_i} \cdot 100$$

Efectul de sechestrare al agentului considerat este cu atît mai mare cu cît valoarea gradului de alb a pînzelor spălate (A_s) este mai mare.

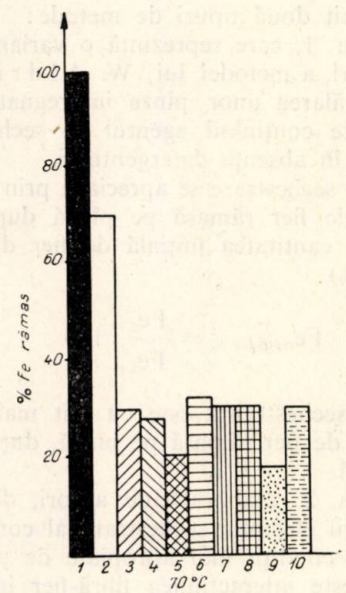


Fig. 2. Efectul sechestrant al gluconatului de sodiu şi al EDTA în prezenţa detergentului şi a tripolifosfatului de sodiu (evaluări prin metoda 1 în ape de 15°dH la 70°C):

Fier pe pînze: *1* — iniţial; *2* — după spălare cu apă; *3* — după spălare cu TPF 3 g/l; *4* — după spălare cu TPF 3 g/l + gluconat 0,2 g/l; *5* — după spălare cu TPF 3 g/l + gluconat 0,4 g/l; *6* — după spălare cu TPF 3 g/l + EDTA 0,2 g/l; *7* — după spălare cu TPF 3 g/l + EDTA 0,4 g/l; *8* — după spălare cu Alba Super 10 g/l; *9* — după spălare cu Alba Super 10 g/l + gluconat 0,4 g/l; *10* — după spălare cu Alba Super 10 g/l + EDTA 0,4 g/l.

Materiale şi produse utilizate

Pînza pentru spălări

Pînză de bumbac mercerizat, tip poplin, dezapretată şi spălată.

Pentru metoda 1, pînza s-a impregnat cu ioni ferici într-un jigger de laborator, prin imersie într-o soluţie de clorură ferică (3 mg Fe/ml). Pînzele impregnate, uscate şi tăiate în bucăţi de 5/5 cm, se triază în funcţie de gradul de alb la leucometrul Zeiss, admiţîndu-se o variaţie a gradului de alb de ±0,5 unităţi. Pe o probă medie de pînze se determină colorimetric, în cenuşă, fierul cu α,α′-dipiridil.

Pentru metoda 2, pînza dezapretată şi spălată s-a folosit ca atare în bucăţi de 5/5 cm.

Detergent

Alba Super, produs Dero (Republica Socialistă România) de tip alchilarilsulfonat de sodiu în amestec cu alcooli secundari sulfataţi, produs condiţionat cu 20% substanţă activă.

Agenţi sechestranţi

— sare tetrasodică a EDTA, produs Fluka AG (Schwizerland);

— gluconat de sodiu pur BDH reagent (England);

— tripolifosfat de sodiu, folosit curent în condiţionarea detergenţilor Alba (Republica Socialistă România).

Aparatura

— leucometru Zeiss, pentru determinarea gradului de alb;

— maşină de spălat de laborator, rotativă, cu şase locuri, STAS 6452-61.

Modul de spălare

S-a efectuat conform metodei de spălare tip, descrisă în STAS 6452-61 « Determinarea puterii de spălare », eliminîndu-se faza de înmuiere.

Spălările prin metoda 1 s-au efectuat la 40 și 70°C cu apă distilată și de diverse durități, în limitele prevăzute pentru apa potabilă de canal, STAS 1342-61 (pînă la 25°dH).

Spălările prin metoda a 2-a s-au efectuat la 40°C în apă de duritate medie uzuală (15°dH). Concentrația de ioni ferici ($FeCl_3$) în flotă de 50 mg Fe^{3+} /l a fost mai mare decît cea medie din ape, aceasta dovedindu-se necesar pentru a se putea detecta efectul la un număr relativ mic de spălări.

Rezultatele evaluărilor

Prin metoda 1 (spălarea pînzelor impregnate cu ioni ferici) s-a urmărit comportarea gluconatului de sodiu comparativ cu EDTA și tripolifosfat de sodiu, în ape de durități diferite, rezultatele fiind indicate în figura 1.

În figura 2 sînt date rezultatele obținute în altă serie de evaluări, efectuate cu apă de duritate medie (15°dH), în care s-a urmărit punerea în evidență a efectului gluconatului, comparativ cu al EDTA, în prezență de tripolifosfat și de detergent — produse prezente în procesul de spălare.

Din aceste experiențe reiese că gluconatul de sodiu este superior EDTA, deoarece capacitatea de sechestrare a EDTA față de fier scade puternic cu creșterea durității apei, devenind practic nulă de la 15°dH în sus (valorile *3* și *4*, comparativ cu valorile *1* și *2* din figura 1). Rezultatele sînt aceleași și în prezența tripolifosfatului de sodiu (valorile probelor *6* și *7* — figura 2 — sînt egale cu valorile probelor *3* ale tripolifosfatului de sodiu singur în absența EDTA).

Tripolifosfatul de sodiu nu egalează capacitatea de sechestrare a gluconatului de sodiu (probele *3*, față de probele *5*, fig. 2 și probele *C*, fig. 1), nici pentru o concentrație de 10 ori mai mare (probele *5*, fig. 2) sau de 15 ori mai mare (probele *C*, fig. 1). În ceea ce privește efectul temperaturii, acesta este destul de redus atît asupra eficacității EDTA, cît și asupra gluconatului de sodiu.

Evaluările efectuate în prezența detergentului (probele *8*, *9*, *10*, fig. 2) evidențiază acțiunea gluconatului, care reduce circa 40% din fierul existent pe pînzele supuse spălării cu detergent singur (probele *9*, față de probele *8*, fig. 2). Proba similară conținînd EDTA (proba *10*) prezintă valori practic egale cu cele în absența EDTA (proba *8*, fig. 2), ceea ce arată lipsa de eficacitate a EDTA.

Tabela 1

CREȘTEREA PROCENTUALĂ A EFECTULUI DE SECHESTRARE A GLUCONATULUI FAȚĂ DE DETERGENT

Număr spălări	Creștere a gradului de alb, %				
	*p*H 9 – 9,5				*p*H 11
	10 g det. + 0,2 g gluconat/l	10 g det. + 0,3 g gluconat/l	10 g det. + 0,4 g gluconat/l	10 g det. + 0,6 g gluconat/l	10 g det. + 0,4 g gluconat/l
5	126	138,5	146	158	138
10	102	123	154	174	183
15	102	132	165	187,5	—
20	103	153	170	208	464

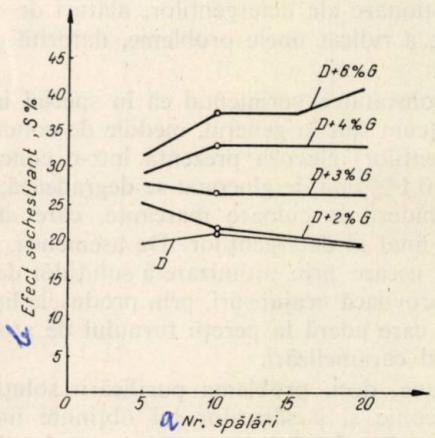


Fig. 3. Efectul sechestrant al gluconatului de sodiu în prezența detergentului (evaluări prin metoda 2 la 40°C și *p*H = 9); spălări cu detergent *D*; spălări cu detergent + gluconat *D* + *G*.

Prin metoda 2 (spălarea pînzelor albe în flotă feruginoasă) s-a urmărit verificarea datelor obținute cu privire la efectul gluconatului în compozițiile detergente în condiții mai apropiate de practică.

Valorile efectelor sechestrante obținute, prezentate în figura 3, arată că, începînd de la adaosuri de 2% gluconat de sodiu în detergentul condiționat, se observă un efect îmbunătățit mereu crescînd cu concentrația de gluconat adăugată (în domeniul de concentrații considerate 2–6%) și care se menține la un număr mare de spălări repetate.

Pentru a reliefa efectul sechestrant al gluconatului, comparativ cu efectul de spălare-sechestrare al detergentului condiționat, în tabela 1 se dau creșterile procentuale de efect de sechestrare, obținute în spălările cu detergent + gluconat, față de efectul obținut cu detergentul singur.

Aceste valori arată că în condițiile experimentărilor noastre, acțiunea de prevenire a îngălbenirii pînzelor la spălări repetate poate crește datorită gluconatului de sodiu pînă la 4,6 ori, în funcție de numărul de spălări, de *p*H și de concentrația gluconatului în flotă.

II. Aspecte legate de realizarea industrială a detergenților cu gluconat de sodiu

Gluconatul de sodiu a fost obținut industrial prin oxidarea fermentativă biochimică a glucozei cu tulpini de *Aspergilius Niger* și neutralizarea directă a acidului gluconic rezultat cu hidroxid de sodiu [22]. Din fermentare, gluconatul de sodiu se obține sub formă de soluție de circa 20% substanță activă, care mai conține circa 2% substanțe reducătoare rămase netransformate.

Introducerea acestor soluții direct în amestecurile de condiționare ale detergenților, alături de celelalte adaosuri, a ridicat unele probleme, datorită glucozei prezente.

S-a constatat experimental că în special în medii alcaline (cum sînt în general, mediile de condiționare a detergenților) glucoza prezentă într-o concentrație de peste 0,1% față de gluconat se degradează, provocînd închideri de culoare marcante, care afectează aspectul final al detergenților. De asemenea, în procesul de uscare prin atomizare a soluțiilor de condiționare provoacă neajunsuri, prin produsele lipicioase formate, care aderă la pereții turnului de atomizare, provocînd caramelizări.

Se pune, deci, problema purificării soluțiilor de acid gluconic și a sărurilor lui obținute industrial prin fermentare, pînă la un conținut maxim de 0,1% (față de substanța activă).

Procedeele de purificare cunoscute se bazează, de obicei, pe cristalizarea produsului sub formă de gluconat de calciu, urmată de filtrare, și apoi, prin scindare acidă sau schimb ionic, se obține acidul gluconic sau gluconatul de sodiu.

O variantă mai avantajoasă [23] se realizează prin cristalizare la temperaturi scăzute (2°C) a monohidratului de acid gluconic din soluții concentrate de acid gluconic (25—70%) eliminîndu-se prin aceasta faza de scindare acidă. Procedeele de acest tip prezintă dezavantajul că impun cristalizări repetate, care sînt greoaie și necesită manipularea unor cantități mari de soluții, ducînd la pierderi destul de mari de produs.

Autorii, prin cercetările efectuate, au căutat să înlăture dezavantajele procedeelor cunoscute, reușind să stabilească un procedeu de purificare care face obiectul unui brevet de invenție [24]. Conform brevetului, procedeul constă în tratarea acidului gluconic și a derivaților lui, în condiții convenabile, cu baze tari, ca hidroxizi alcalini, alcalinoteroși etc., în prezența sau în absența aerului, urmată de neutralizarea excesului de alcalii, după care soluția puternic închisă la culoare se tratează fie cu agenți oxidanți (ca H_2O_2, săruri per etc.), fie cu cărbune decolorant.

Purificarea se execută în aparatura curentă de preparare a gluconatului de sodiu prin oxidarea biochimică a glucozei.

Ca exemplu de aplicare a brevetului se indică: La 1 l soluție de fermentare conținînd 20—25% gluconat de sodiu, precum și circa 2% glucoză rămasă netransformată din procesul de oxidare biochimică, se adaugă circa 30 g NaOH și se fierbe sub barbotare de aer. Conținutul de glucoză în soluție la sfîrșitul operației este de maximum 0,02%. După întreruperea barbotării cu aer se neutralizează soluția la pH = = 6,5—6,7, se adaugă circa 30 g perborat de sodiu, aducîndu-se soluția la 60—70°C circa 1/2 oră. În acest mod se obține o soluție de culoare galben-deschis, cu un conținut de maximum 0,01% glucoză, care prezintă toate calitățile pentru a fi folosită la condiționarea detergenților menajeri industriali, uscați prin atomizare. De asemenea, soluțiile de gluconat de sodiu purificate se pot usca prin atomizare singure, pe suport (carbonat de sodiu, sulfat de sodiu, tripolifosfat de sodiu), putînd fi folosite în alte formulări conținînd pînă la 70% gluconat.

III. Concluzii

Gluconatul de sodiu, sechestrant specific pentru fier și alte metale de tranziție, este deosebit de activ în formulările agenților de spălare. Introducerea gluconatului de sodiu (obținut industrial prin oxidarea biochimică a glucozei) în compozițiile detergente implică purificarea de glucoză rămasă netrasformată pînă la un nivel foarte avansat. Se prezintă un procedeu de purificare prin degradarea alcalină oxidativă, care conduce la un conținut de 0,1% glucoză față de gluconat. Soluțiile de gluconat de sodiu astfel purificate nu afectează uscarea prin atomizare a amestecurilor de condiționare a detergenților uzuali.

S-a dovedit experimental superioritatea gluconatului de sodiu în sechestrarea fierului, față de alți agenți sechestranți uzuali în formările detergente (EDTA, tripolifosfat). Astfel, în ape dure gluconatul își menține total efectul de sechestrare, spre deosebire de EDTA, a cărui activitate față de fier scade cu creșterea durității, la 15°dH devenind inactiv; în ceea ce privește tripolifosfatul, acesta este eficace pentru fier în ape dure numai la concentrații deosebit de mari, datorită sechestrării preferențiale pentru Ca și Mg.

Introdus în amestecurile detergente, se menționează că gluconatul de sodiu nu afectează puterea de spălare a acestora.

De asemenea, s-a pus la punct o metodă de evaluare simplă și specifică agenților sechestranți folosiți în amestecurile detergente, care, față de metodele existente, prezintă avantajul de a reproduce mai fidel condițiile practice.

Bibliografie

1. Riyard, R., Irani, R. R. și Calis, C. F. În: J. Am. Oil Chem., Soc., **39**, 1942, p. 156.
2. Irani, R. și Margenthaler, N. W. În: J. Am. Oil Chem., Soc., **40**, 1963, p. 283.
3. Stüpel, H. În Fette Seifen, **56**, 1954, p. 209.
4. Stüpel, H. În: Seifen-Öle-Fette-Wachse, **80**, 1954, p. 225.
5. Schuster, K. În: Wäscherei Techn. u. Chem., **9**, 1955, p. 634.
6. Schuster, K. În: Seifen-Öle-Fette Wachse **81**, 1955, p. 53.
7. Steinfell, X. În: Fette, Seifen, **40**, 1938, p. 633.
8. Henk, H. În: Seifensieder Ztg., **69**, 1943, p. 12.
9. Oldenroth, O. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **57**, 1955, p. 222.
10. Linder, K. Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, **II**, Stuttgart, 1964, p. 1 187.
11. Nevolin, F. V. În: Himia i tehn. Sinteticeskih moiuşcih sredstv, 1964.
12. * * * Soap. Chem. Specialties, **35**, 1959, p. 45.
13. Kirk — Othmer. Encyclopedia of Chem. Techn., **12**, p. 173, 1954.
14. Prescott, F.G., Shaw, J.K., Bilells, Y.P., Cragwol, G.O. În: Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 338.
15. Remond, J. În: Rev. Prod. Chim., **68**, nr. 1 331, 1955, p. 91.
16. Lindner, K. Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, **1**, Stuttgart, 1964, p. 306.
17. Sawyer, D. T. În: Chem. Rev., **64**, nr. 6, 1964, p. 633.
18. Aldrich, W. F. și colab. În: Am. Dyestuff Rep., **48**, nr. 26, 1959, p. 27.
19. Schuster, K. În: Parfums, Cosmet. Sav., **133**, 1957, p. 26.
20. Mannek, H. În: Seifen-Öle-Fette Wachse, **46**, 1955, p. 1 938.
21. Schmidt, O. În: Wäscherei Techn. u. Chem., nr. 8, 1956, p. 5461
22. Vasilescu, I. și Vociu, M. A treia sesiune de comunicări științifice, I.C.C.F.-București, 1963, p. 69.
23. * * * Brevet francez 181752, 1957.
24. Anastasiu St., Iordănescu, R., Pavel, S., Papa, St., Georgescu, C., Ionescu, P., Imbrea, N. Brevet al Republicii Socialiste România, 43693, 1966.

I. Duldner şi D. Goidea

SINTEZA DERIVAŢILOR CLOROFLUORURAŢI AI METANULUI

Importanţa tehnică a derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului se bazează în primul rînd pe utilizarea lor ca agenţi de răcire în industria frigotehnică. Astfel, pentru obţinerea unor temperaturi cuprinse obişnuit între limitele —10 şi 0°C în instalaţiile frigorifice industriale şi casnice şi în instalaţii pentru condiţionarea aerului, se întrebuinţează pe scară largă difluordiclormetanul şi difluormonoclormetanul.

De asemenea, derivaţii clorofluoruraţi ai metanului şi-au găsit un vast domeniu de aplicare sub formă de agenţi contra incendiilor, agenţi de propulsare în flacoane de aerosoli pentru pulverizarea unui număr mare de produse de larg consum, agenţi de spumare pentru materiale plastice expandate cît şi ca lichide de transfer de căldură şi dizolvanţi cu proprietăţi speciale.

Difluormonoclormetanul este materia primă pentru sinteza tetrafluoretilenei, prin polimerizarea căreia se obţine politetrafluoretilena (teflonul).

1. Nomenclatura derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului

Derivaţii clorofluoruraţi ai metanului sînt cunoscuţi sub denumirile comerciale de Freon (S.U.A.), Frigen (R.F.G.), Arcton (Anglia), Eschimon (R.D.G), Algoflon (Italia) etc. Pentru produsul românesc s-a propus denumirea de « Florom ». În tabela 1 este dată nomenclatura derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului.

Tabela 1

NOMENCLATURA DERIVAŢILOR CLOROFLUORURAŢI AI METANULUI

Denumirea chimică	Formula	Denumirea comercială
Fluortriclormetan	CCl_3F	Florom 11
Difluordiclormetan	CCl_2F_2	Florom 12
Trifluormonoclormetan	$CClF_3$	Florom 13
Tetrafluormetan	CF_4	Florom 14
Fluordiclormetan	$CHCl_2F$	Florom 21
Difluormonoclormetan	$CHClF_2$	Florom 22
Trifluormetan, fluoroform	CHF_3	Florom 23

2. Proprietăţile derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului

Aplicaţiile multiple ale floromilor au impus un studiu mai amănunţit al proprietăţilor lor fizice şi termodinamice, în special al căldurii specifice şi de evaporare (tabela 2), cît şi al variaţiei presiunilor de vapori în funcţie de temperatură (fig. 1).

Solubilitatea acestor compuşi în apă este foarte scăzută, excepţie făcînd fluordiclormetanul şi fluoroformul. Ei sînt parţial miscibili cu unii dizolvanţi organici uzuali, ca hidrocarburi, hidrocarburi halogenate, alcooli, cetone etc.

O proprietate deosebită a floromilor este stabilitatea lor chimică. Difluordiclormetanul se descompune numai în contact cu o flacără deschisă, cu formare de produse toxice. Metalele rezistă la acţiunea floromilor, în afară de magneziu, care este inutilizabil.

Din punct de vedere fiziologic, floromii sînt absolut indiferenţi. Ei sînt totodată neinflamabili şi nu formează amestecuri explozive cu aerul sau oxigenul.

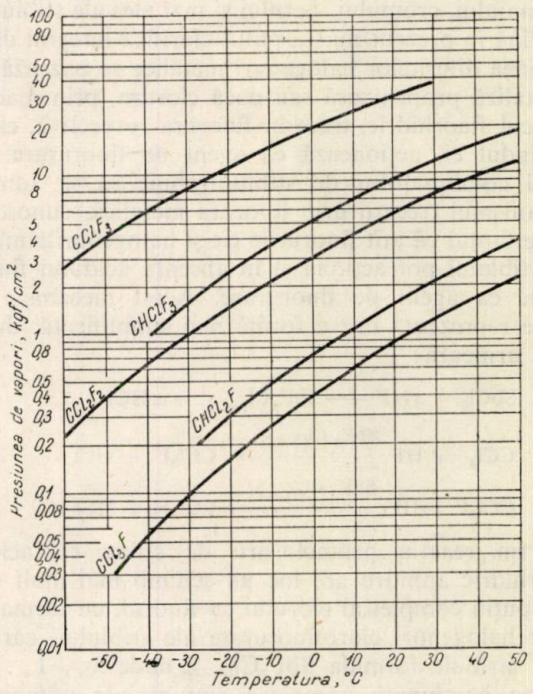


Fig. 1. Variaţia presiunilor de vapori ai derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului în funcţie de temperatură.

3. Metodele de fabricare a derivaţilor clorofluoruraţi ai metanului

Majoritatea procedeelor de fabricare a derivaţilor fluoruraţi ai metanului se bazează pe reacţia de substituţie a atomilor de halogeni cu fluorul. Avantajul

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI TERMODINAMICE ALE DERIVAȚILOR CLOROFLUORURAȚI AI METANULUI

Denumirea	Temperatura de fierbere, °C	Temperatura de topire, °C	Căldura de evaporare, kcal/kg	Căldura specifică, kcal/kg.°C	Temperatura critică, °C	Presiunea critică, atm	Densitatea critică
Florom 11	23,77	−111,1	43,51	0,208	196	44,6	—
Florom 12	−29,80	−155	39,9	0,204	111,5	40,95	0,555
Florom 13	−81,50	−180	35,65	0,203	28,8	39,4	0,581
Florom 21	8,9	−135	57,85	0,246	178,5	52,7	0,522
Florom 22	−40,80	−160	55,9	0,265	96,0	50,4	0,525
Florom 23	−82,20	−163	56	0,280	32,3	50,5	—

acestei reacții constă, pe de o parte, în faptul că se pot folosi multe combinații halogenate, iar pe de altă parte în faptul că înlocuirea atomilor de halogeni cu fluor poate fi efectuată în prezența unor agenți de fluorurare ieftini și simplu de preparat. Deși atomii de clor se substituie cel mai greu, în practică combinațiile clorurate sînt materiile prime cele mai uzuale. Ca agent de fluorurare se utilizează acidul fluorhidric anhidru, fluorul elementar sau diferite fluoruri metalice. Alegerea agentului de fluorurare este în funcție de reactivitatea materiei prime respective, care depinde în mod direct de constituția moleculei și de prezența altor substituenți. Industrial se lucrează aproape exclusiv cu acidul fluorhidric anhidru. Reacția este catalitică și are loc atît în fază lichidă cît și în fază de vapori. Dintre catalizatorii descoperiți, importanță practică au numai clorurile și fluorurile cuprului, aluminiului, cromului, fierului și mai ales ale stibiului.

Pînă în prezent nu s-a putut clarifica integral dacă acțiunea diferitelor halogenuri metalice se bazează pe o cataliză propriu-zisă sau dacă clorura, prin reacția cu acid fluorhidric, trece în fluorura respectivă, care, la rîndul ei, acționează ca agent de fluorurare. În cazul combinațiilor de stibiu trebuie să se admită mecanismul trecerii prin fluorura metalică, cunoscîndu-se faptul că atît fluorurile cît și halogenurile mixte ale stibiului pot acționa și în absența acidului fluorhidric ca agent de fluorurare. Acest mecanism se poate reprezenta într-o formă mai simplificată, după cum urmează:

$$SbCl_5 + xHF \longrightarrow SbF_xCl_{(5-x)} + xHCl \quad (1)$$

$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbF_xCl_{(5-x)}} CCl_3F + HCl \quad (2)$$

$$CCl_3F + HF \xrightarrow{SbF_xCl_{(5-x)}} CCl_2F_2 + HCl \quad (3)$$

Prin reacția pentaclorurii de stibiu cu acidul fluorhidric anhidru are loc un schimb mai mult sau mai puțin complet al clorului cu fluorul, cu formarea unor halogenuri clorofluorurate ale stibiului, cărora li se atribuie formula $SbF_xCl_{(5-x)}$, unde $x = 1 \ldots 5$. Aceste combinații complexe sînt stabile numai în prezența acidului fluorhidric. Este deosebit de important însă ca să existe stibiul sub formă pentavalentă, iar conținutul în fluor al catalizatorului să varieze între acela al combinațiilor SbF_2Cl_3 ($x = 2$) și SbF_3Cl_2 ($x = 3$).

Deoarece halogenurile mixte ale stibiului pentavalent se descompun la temperaturi ridicate în trihalogenură de stibiu — practic inactivă — și clor, catalizatorul își pierde treptat activitatea. El poate fi regenerat cu clor la 80—90°C, adică prin oxidarea stibiului trivalent în cel pentavalent.

Cantitatea fluorului substituit, adică gradul de fluorurare, poate fi influențată, între anumite limite, de alegerea adecvată a condițiilor de lucru, respectiv a temperaturii, presiunii, raportului dintre reactanți și a cantității de catalizator. Conversiile și randamentele sînt influențate, de asemenea, de viteza de încălzire, de temperatura de refluxare a materiei prime nereacționate și a derivaților clorofluorurați inferiori, de viteza de evacuare a produselor de reacție și, în unele cazuri, chiar și de materialul de construcție a reactorului de fluorurare.

Autorii au studiat în laborator și în instalație-pilot productivă sinteza difluordiclormetanului prin fluorurarea tetraclorurii de carbon cu acid fluorhidric anhidru, în prezența pentaclorurii de stibiu drept catalizator, conform reacției:

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2HCl \quad (4)$$

Ca produse secundare se formează monofluortriclormetanul în proporție de 5—10%, cît și mici cantități de trifluormonoclormetan:

$$CCl_4 + HF \rightarrow CCl_3F + HCl \quad (5)$$

$$CCl_4 + 3HF \rightarrow CClF_3 + 3HCl \quad (6)$$

Printr-un procedeu identic s-a realizat și sinteza difluormonoclormetanului prin fluorurarea catalitică a cloroformului cu acid fluorhidric anhidru:

$$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHClF_2 + 2HCl \quad (7)$$

Concomitent se obțin cantități reduse de monofluordiclormetan, fluoroform și difluordiclormetan.

Schema instalației-pilot în care au fost efectuate experimentările finale este redată în figura 2.

Acidul fluorhidric anhidru, împreună cu hidrocarbura clorurată, avînd un conținut de clor liber de circa 2%, și catalizatorul se introduc în cantități dozate în reactorul de sinteză *1*. Prin încălzirea acestui amestec se inițiază reacția de fluorurare treptată a tetraclorurii de carbon, respectiv a cloroformului. Ridicarea temperaturii determină degajarea abundentă a produselor de reacție și creșterea presiunii din reactor pînă la presiunea de regim. Produsul monofluorurat și reactanții neconsumați antrenați se condensează și se refluxează în reactor, iar amestecul format din derivați clorofluorurați și acidul clorhidric se elimină din sistemul de sinteză. După separarea componenților acizi prin spălare cu apă în absorberul *2* și neutralizare cu soluție de hidroxid de sodiu în

coloana *3*, amestecul de florom se usucă în coloana *5* și apoi se lichefiază sub o presiune de 10—12 kgf/cm². Printr-o distilare sub presiune în două coloane *6* se obține ca produs finit floromul 12, respectiv floromul 22, cu o puritate de minimum 99%. Randamentele, calculate față de hidrocarbura alifatică clorurată, sînt cuprinse între limitele 85 și 90%.

4. Partea experimentală

În experimentările efectuate s-a studiat influența principalilor parametri tehnologici ai reacției de sinteză a derivaților clorofluorurați ai metanului.

Temperatura de reacție variază între 70 și 100°C pentru presiunile de lucru de 10—30 kgf/cm². După cum rezultă din diagrama redată în figura 3, o temperatură mai ridicată, la presiune dată, favorizează creșterea vitezei de reacție și determină un timp total de reacție mai scurt.

Pentru a obține compoziția dorită a amestecului de sinteză, temperatura de refluxare trebuie astfel reglată, încît să refluxeze reactanții și produsul cu grad de fluorurare inferior, iar produsul principal să se evacueze din reactor. Din diagrama redată în figura 4 se observă că temperatura optimă este cuprinsă între 25 și 30°C, cînd se obține un produs brut, cu o concentrație medie de 95% în derivatul fluorurat.

Perioada de amorsare a reacției are o valoare optimă între 1,5 și 2 ore. Un timp mai scurt nu permite obținerea unei concentrații ridicate în produsul principal, iar prelungirea acestei perioade nu determină modificarea esențială a rezultatelor (fig. 5).

Diagrama redată în figura 6 reprezintă influența raportului dintre reactanți asupra compoziției amestecului produselor clorofluorurate. Un exces mai mare de acid fluorhidric față de cantitatea stoichiometrică favorizează obținerea unui procentaj mai ridicat în produsul trifluorurat, iar reducerea acestui exces determină mărirea concentrației componentului monofluorurat în amestecul de reacție. Astfel, pentru obținerea în cantitate predominantă a floromului 12 sau 22 se lucrează cu un exces de 25% HF. În cazul sintezei unui amestec format din 30% produs monofluorurat și 70% produs difluorurat, excesul de acid fluorhidric anhidru este de 10%.

Din diagrama redată în figura 7 rezultă că conversia hidrocarburii clorofluorurate crește o dată cu creșterea presiunii, ajungînd la o valoare optimă de 90% pentru 30 kgf/cm². La presiuni superioare se obțin conversii practic identice.

După cum s-a menționat, clorul se introduce în scopul regenerării continue a pentaclorurii de stibiu din reactorul de fluorurare. În cazul difluormonoclormetanului, depășirea cantității optime de clor duce la

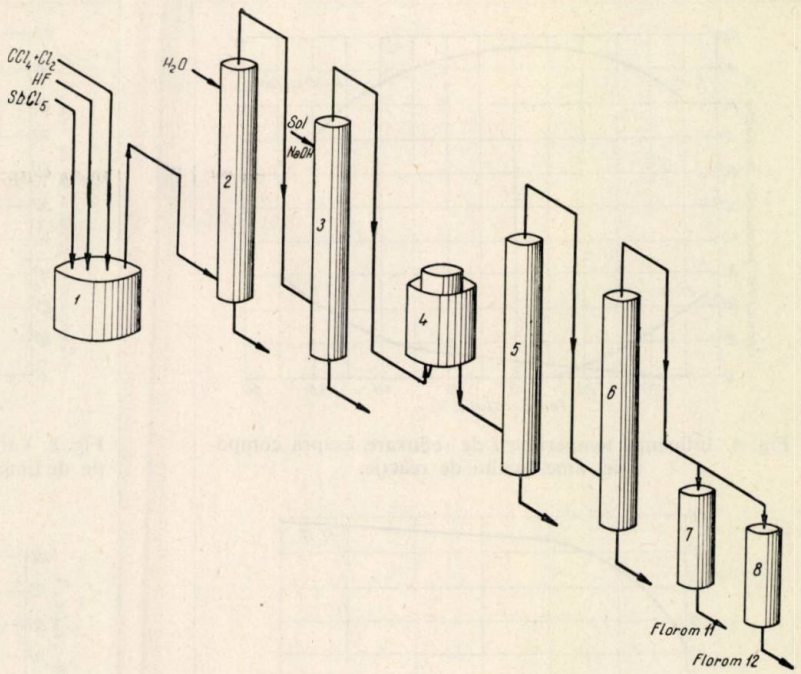


Fig. 2. Schema tehnologică a instalației de obținere a derivaților clorofluorurați ai metanului:

1 — reactor de sinteză; *2* — coloană de absorbție; *3* — coloană de neutralizare; *4* — gazometru; *5* — coloană de uscare; *6* — coloană de fracționare; *7* — rezervor pentru florom 11 sau 21; *8* — rezervor pentru florom 12 sau 22.

formarea unei cantități mărite de difluordiclormetan, fapt care îngreuiază mult purificarea amestecului brut. O cantitate mai mică de clor nu asigură reactivarea integrală a catalizatorului și determină obținerea unor randamente mai scăzute.

În diagramele redate în figurile 8 și 9 este reprezentată variația compoziției amestecului de reacție în funcție de timp pentru cele două sinteze. Controlul analitic al procesului de sinteză s-a realizat prin cromatografie de gaze.

După experimentările efectuate în sistem discontinuu, a fost verificată și funcționarea instalației în sistem continuu, introducîndu-se reactanții în reactorul *1* cu ajutorul unor pompe de dozare speciale. În acest caz s-a constatat o creștere substanțială a productivității instalației. Procedeul continuu prezintă

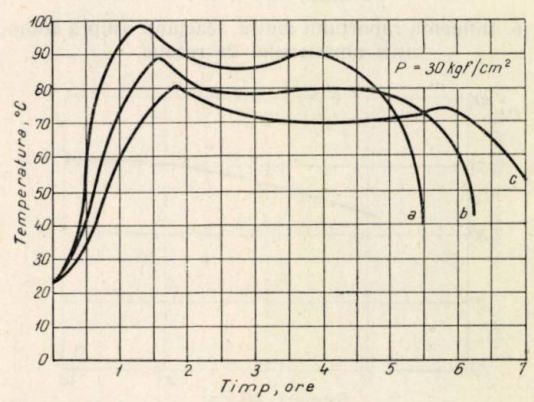


Fig. 3. Influența temperaturii de reacție asupra timpului de reacție:

a — încălzire rapidă; *b* — încălzire medie; *c* — încălzire lentă.

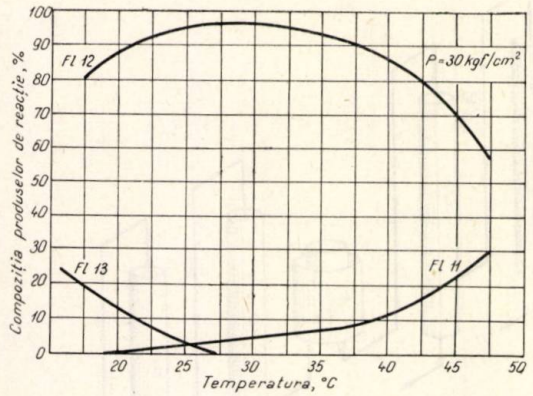


Fig. 4. Influența temperaturii de refluxare asupra compoziției amestecului de reacție.

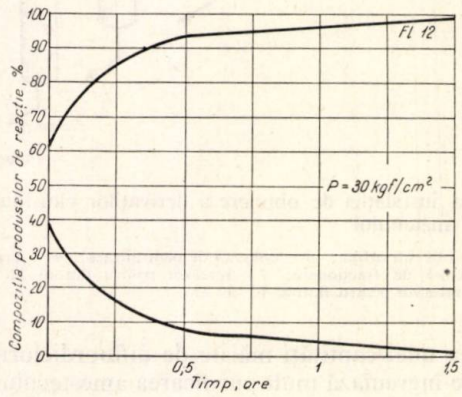


Fig. 5. Influența perioadei de amorsare a reacției asupra compoziției amestecului de reacție.

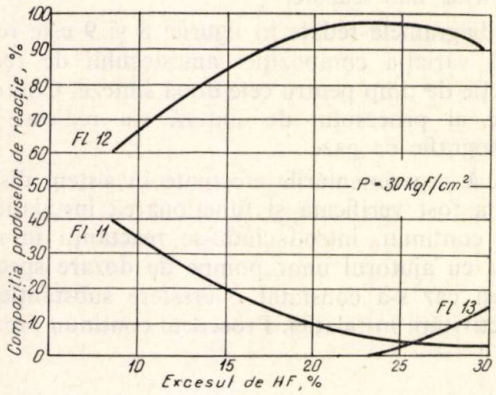


Fig. 6. Influența raportului dintre reactanți asupra compoziției amestecului de reacție.

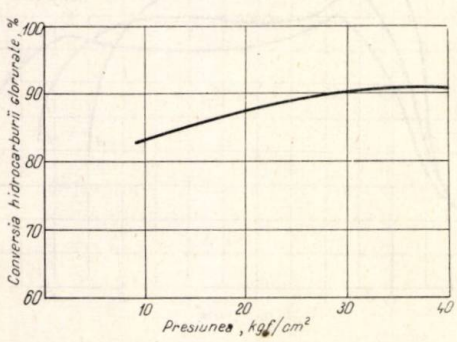


Fig. 7. Influența presiunii asupra conversiei hidrocarburilor clorurate.

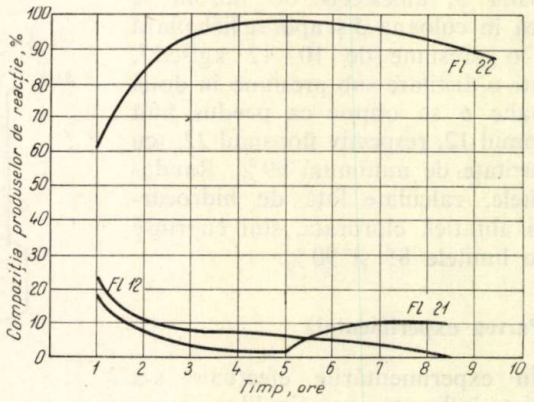


Fig. 8. Variația compoziției amestecului de reacție în funcție de timp în cazul reacției de fluorurare a cloroformului.

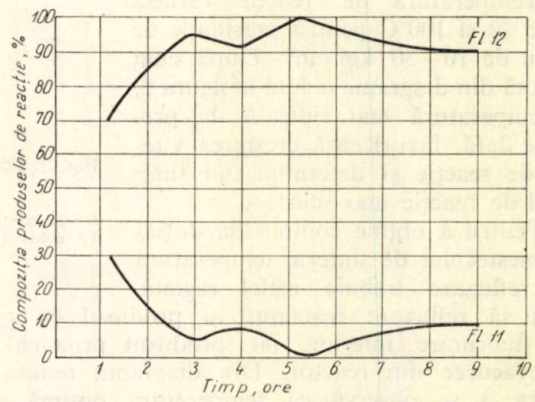


Fig. 9. Variația compoziției amestecului de reacție în funcție de timp în cazul reacției de fluorurare a tetraclorurii de carbon.

avantaje evidente și poate duce la o automatizare integrală a aparaturii.

Concluzii

Procedeele tehnologice pentru sinteza derivaților clorofluorurați ai metanului au fost studiate în flux discontinuu și continuu. Performanțele optime ale instalației s-au verificat printr-o funcționare de durată, iar calitatea produselor rezultate în agregatele frigorifice ale unui mare număr de întreprinderi și instituții din țară.

Pe lîngă latura tehnico-economică, s-a elucidat și aceea privind problemele de coroziune și de protecția muncii, probleme importante în procesul de fabricație a acestor produse.

Bibliografie

1. Houben – Weyl – Müller. Methoden der organischen Chemie, 5, partea 3, Halogenverbindungen, Ed. Georg Thieme, Stuttgart, 1962, p. 119.
2. Bäckström, M. Kältetechnik, Ed. Braun, Karlsruhe, 1953.
3. Hudlicky, M. Chemie der organischen Fluorverbindungen, Ed. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960, p. 294.
4. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 7, 1956, p. 605.
5. Schumann, D. În: Chem. Technik, 8, nr. 4, 1956, p. 200.
6. Barbour, A. K. În: Chem. and Ind., nr. 26, iul. 1961, p. 958.

I. Samoil

Fn 618/67
LEFORDITVA

Captarea și valorificarea fluorului în instalațiile de superfosfat

Fosfații naturali folosiți la fabricarea superfosfatului conțin de la 1 la 4,5% fluor.

În ultimii ani, fabricile din țara noastră au folosit concentrate de apatită din Kola cu circa 3,1% fluor, minereuri fosfatice de natură apatitică din Vietnam cu circa 3,0% fluor și fosforite din Israel cu circa 3,4% fluor. Componentul principal al acestor fosfați este fluorapatita, avînd formula chimică $Ca_5(PO_4)_3F$.

Reacțiile de bază care au loc la tratarea fosfaților naturali cu acid sulfuric pentru prepararea superfosfatului sînt:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O = 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + HF$$

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$$

Pe lîngă reacțiile de bază au loc și o serie de reacții secundare. Astfel, acidul fluorhidric reacționează cu bioxidul de siliciu rezultat prin descompunerea silicaților din minereu, dînd tetrafluorură de siliciu volatilă:

$$4HF + SiO_2 \rightleftarrows SiF_4 + 2H_2O$$

Tetrafluorura de siliciu, acidul fluorhidric, bioxidul de siliciu și acidul hexafluosilicic sînt în echilibru în sensul reacțiilor:

$$3SiF_4 + 3H_2O \rightleftarrows 2H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot H_2O$$
$$SiF_4 + 2HF \rightleftarrows H_2SiF_6$$

La temperaturi sub 80°C, echilibrul se deplasează spre dreapta, formîndu-se acidul hexafluosilicic, care se dizolvă în soluția de acid fosforic. O parte din ionii SiF_6^{2-} reacționează cu ionii Fe^{3+} și Al^{3+}, prezenți întotdeauna ca impurități în fosfații naturali, dînd fluoruri complexe care fixează o parte din fluorul conținut în fosfați.

Ca urmare a reacțiilor care au loc, o parte din fluor rămîne în superfosfat sub formă de fluoruri și fluosilicați, iar cealaltă parte, pînă la maximum 45% din fluorul conținut în fosfați, se degajează ca SiF_4 gazos și ca H_2SiF_6 sub formă de ceață.

Conform datelor din literatura de specialitate, concentrația fluorului în gazele care se degajează din malaxor și din camera de reacție este de 15—35 g/m³. Aceste gaze conțin 75—90% din cantitatea totală de fluor degajat, restul eliminîndu-se la evacuarea superfosfatului din camera de reacție și în depozit în timpul maturizării.

Cantitatea de fluor care se degajează la prelucrarea în superfosfat a fosfaților naturali depinde nu numai de conținutul în fluor al fosfatului, ci și de alți factori, ca, de exemplu:

— conținutul fosfatului în oxizi de metale alcaline și alți oxizi care se combină cu fluorul, dînd fluoruri care rămîn în superfosfat;

— temperatura acidului sulfuric și a masei de superfosfat, deoarece prin ridicarea temperaturii cantitatea de H_2SiF_6 care rămîne în superfosfat se micșorează;

— concentrația acidului sulfuric, deoarece creșterea acesteia provoacă mărirea corespunzătoare a concentrației acidului fosforic în faza lichidă, la începutul descompunerii, iar prin mărirea concentrației acidului fosforic se mărește tensiunea de echilibru a vaporilor de SiF_4 și se intensifică degajarea fluorului în stare gazoasă.

În afară de acești factori, procentul de fluor degajat depinde și de norma de acid sulfuric, de intensitatea amestecării, de mărimea vidului în sistem etc.

Pînă nu demult, gazele cu fluor erau evacuate în atmosferă, deoarece aveau un domeniu restrîns de folosire, și recuperarea lor nu era considerată avantajoasă din punct de vedere economic.

În prezent captarea gazelor cu fluor este impusă în mod deosebit de considerente de igienă sanitară, întrucît ele sînt vătămătoare atît pentru muncitorii din fabricile de îngrășăminte cît și pentru plantele și animalele din mediul înconjurător. De asemenea, și aspectul economic s-a modificat, deoarece valorificarea cît mai completă și complexă a materiei prime fosfatice în scopul reducerii prețului de cost al superfosfatului, a devenit o necesitate primordială.

Pe de altă parte, captarea cît mai completă a fluorului, creșterea capacităților de fabricație, extinderea domeniului de folosire a compușilor cu fluor au făcut ca fabricarea acestora să devină rentabilă din punct de vedere economic.

Mult timp fluorul obținut se valorifica numai sub formă de fluosilicat de sodiu. În ultimul timp s-a reușit să se fabrice și alți fluosilicați, cum sînt cei de magneziu și de zinc, precum și o serie de fluoruri, ca fluorura de sodiu, criolitul, fluorura de aluminiu, care au un domeniu foarte larg de utilizare industrială.

În Republica Socialistă România gazele cu fluor rezultate la fabricarea superfosfatului nu au fost valorificate pînă în 1958, fiind evacuate în atmosferă. Instalațiile care au funcționat pînă în acel an erau rudimentare și nu erau dotate cu utilajele necesare pentru captarea fluorului.

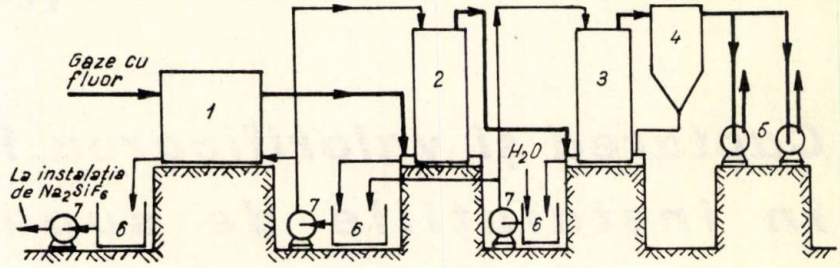


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației de absorbție:
1 — cameră de absorbție; *2, 3* — turnuri de absorbție; *4* — separator de picături; *5* — ventilatoare; *6* — vase-tampon; *7* — pompe.

În 1958 a intrat în funcțiune, la Valea Călugărească, prima instalație modernă de superfosfat simplu — prevăzută cu o cameră Moritz-Standaert, avînd o capacitate de producție de circa 20 t/h. În același timp a fost pusă în funcțiune și o instalație-anexă pentru captarea fluorului și prelucrarea lui în fluosilicat de sodiu.

În 1959 s-a pus în funcțiune instalația de superfosfat de la Năvodari, prevăzută și ea cu instalații-anexă pentru captarea gazelor cu fluor și prelucrarea în fluosilicat de sodiu.

În 1962 s-a pus în funcțiune a doua linie de fabricație la Năvodari, dotată cu două camere Moritz-Standaert. Această linie a fost prevăzută numai cu instalația de captare a gazelor cu fluor, prelucrarea acidului hexafluosilicic în fluosilicat de sodiu făcîndu-se în instalația de la linia 1, dezvoltată în mod corespunzător.

1. Captarea gazelor cu fluor

Operația se face prin absorbție în soluție de acid fluosilicic, avînd concentrația de circa 10% H_2SiF_6, apoi în soluție mai diluată și, în final, în apă.

Deși procedeul folosit este același, instalațiile diferă de la o fabrică la alta.

Astfel, la Uzina chimică din Valea Călugărească, instalația pusă în funcțiune în 1958 era formată dintr-o cameră de absorbție intensivă, două turnuri de absorbție funcționînd în serie, ventilator, vase-tampon și pompe.

Această instalație, a cărei schemă tehnologică este redată în figura 1, nu a dat rezultate bune, din cauza defecțiunilor constructive ale camerei de absorbție.

În timpul scurt cît a funcționat această instalație, randamentele de absorbție erau de numai 50%.

Neputîndu-se remedia aceste defecțiuni, s-a montat o altă instalație, formată din două absorbitoare cu ejector, tip Venturi, care funcționează în serie (fig. 2). Fiecare absorbitor este format din capătul de stropire, cutia de ejecție, vasul colector de soluție acidă și pompele de recirculare. Pentru a menține temperatura soluției scăzută, serpentinele de răcire cu apă sînt montate în vasul colector. Materialul folosit este tablă de fier protejată cu plumb, ajutaje din porțelan, serpentine din cupru și pompe din ferosiliciu.

Rezultatele obținute prin absorbția în două trepte cu absorbitoare tip ejector au fost bune, randamentul de absorbție fiind de peste 90% și atingînd valori de pînă la 98%. Astfel, randamentul mediu determinat pe o perioadă de 10 zile a fost de 90,70%. În primele zile după curățarea instalației randamentele obținute sînt mai mari, micșorîndu-se treptat. Această

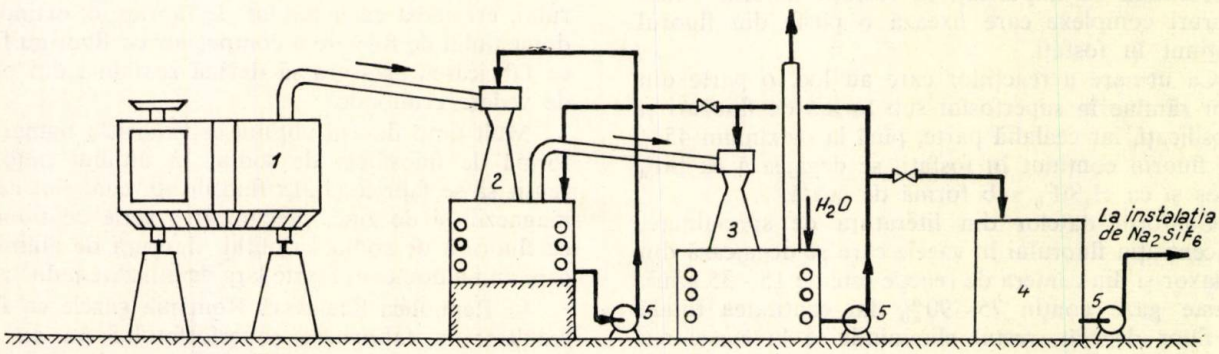


Fig. 2. Schema tehnologică a instalației de absorbție cu ejectoare:
1 — cameră de reacție Moritz-Standaert; *2, 3* — ejectoare; *4* — rezervor de H_2SiF_6; *5* — pompe.

micşorare a randamentului se datoreşte faptului că ajutajele de pulverizare se uzează, şlamul se depune pe traseul de gaze şi de soluţii, ceea ce duce în final la micşorarea depresiunii în sistem, la pierderi de gaze, la scăderea intensităţii de stropire şi la scăderea randamentului de absorbţie.

Din analizele efectuate rezultă următoarea repartiţie raportată la fluorul conţinut în apatită:

— fluor rămas în superfosfat	64,4%
— pierdere la absorbţie	3,3%
— pierdere la decantare	6,5%
— fluor recuperat ca H_2SiF_6	25,8%

La linia *1* de la U.S.A.S. Năvodari, absorbţia gazelor cu fluor se realizează într-o instalaţie clasică, avînd aceeaşi schemă de principiu ca şi instalaţia iniţială de la Valea Călugărească (fig. 1).

Gazele cu fluor intră în camera de absorbţie *1*, în care are loc prima fază a absorbţiei, apoi trec succesiv prin turnul de absorbţie *2*, turnul de spălare *3*, captatorul de picături *4*, după care sînt aspirate de ventilatorul *5* şi refulate în atmosferă. Apa necesară pentru obţinerea acidului fluosilicic se introduce în turnul de absorbţie *2*. Acidul diluat format se recirculă pentru stropire, menţinîndu-se concentraţia de 3—4%, iar o parte se trimite în mod continuu în camera de absorbţie. Acidul de 10%, care se obţine în cameră, este evacuat periodic la secţia de fabricaţie a fluosilicatului de sodiu.

Turnul de spălare se stropeşte continuu cu apă, care după o singură trecere prin turn este evacuată la canal. El serveşte pentru purificarea cît mai completă a gazelor evacuate în atmosferă cu un conţinut în fluor de 0,1—1 g/m³.

Camera de absorbţie are o formă paralelipipedică şi este împărţită în interior în mai multe compartimente, prin pereţi verticali, aşa cum se observă în figura 3. În partea inferioară sînt montate transversal dispozitivele de pulverizare, cîte unul în fiecare compartiment. Aceste dispozitive sînt formate dintr-un arbore cu palete cufundate parţial în lichid, acţionat în exterior de cîte un motor. Prin rotirea arborelui cu palete, lichidul este aruncat în spaţiul liber de trecere a gazelor, formînd pînze subţiri.

Camera este construită din cărămidă şi este căptuşită în interior cu plăci de diabaz.

Turnurile de absorbţie sînt construite din manta metalică, protejată în interior cu plăci de diabaz.

Instalaţia a fost construită pentru următorii parametri:

— debitul de apatită	12,15 t/h
— conţinutul în fluor al apatitei	3%
— fluorul degajat (35%)	128 kg/h
— debitul ventilatorului final	20 000 m³/h
— concentraţia fluorului în gazele iniţiale	6,4 g/m³
— concentraţia fluorului în gazele finale	0,015 g/m³

În aceste condiţii, volumul camerei a fost stabilit la 47 m³, iar al turnului de absorbţie la 14,5 m³.

Datele practice diferă mult de proiect. Iniţial instalaţia a funcţionat la capacitatea proiectată, însă randamentele de absorbţie atingeau valori mult mai scăzute, care coborau uneori pînă la 70%. Factorii

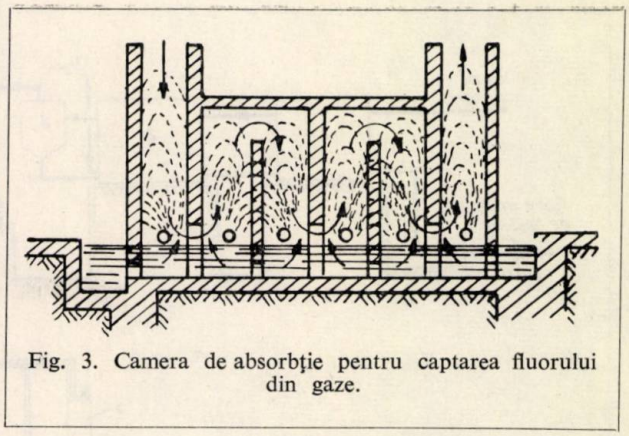


Fig. 3. Camera de absorbţie pentru captarea fluorului din gaze.

principali care au determinat randamentul de absorbţie scăzut au fost:

— uzura dispozitivelor de pulverizare în camera de absorbţie;

— scăderea nivelului de lichid în cuva camerei de absorbţie sub cel necesar;

— variaţia mare a debitului de gaze, a concentraţiei gazelor, a concentraţiei acidului din cameră, a temperaturii gazelor şi acidului, a debitului de acid stropit pe turnul de absorbţie etc.

În urma unui studiu amănunţit, s-au determinat cauzele funcţionării necorespunzătoare, şi acestea au fost eliminate, aducîndu-se şi unele îmbunătăţiri funcţionale instalaţiei. Randamentele de absorbţie au crescut, fiind cuprinse între 94,5 şi 98,7%, cu toate că încărcarea instalaţiei a crescut cu circa 50%.

Parametrii la care se exploatează instalaţia în prezent sînt aproximativ următorii:

— debitul de apatită sau fosforită	18—20 t/h
— fluorul degajat	220 kg/h
— debitul ventilatorului	20 000 m³/h
— concentraţia fluorului în gazele iniţiale	11 g/m³
— concentraţia fluorului în gazele finale	0,2—0,6 g/m³
— randamentul de absorbţie	94,5—98,7%

Ridicarea randamentului de absorbţie peste aceste valori este dificilă, din cauza supraîncărcării instalaţiei.

Linia *2* de superfosfat de la Năvodari a fost prevăzută prin proiect cu două instalaţii de absorbţie, cîte una pentru fiecare cameră de reacţie. În figura 4 este reprezentată schema tehnologică. Fiecare instalaţie era formată din două camere de absorbţie intensive, similare cu aceea montată iniţial la Valea Călugărească, un captator de picături şi ventilatorul final.

Camera de absorbţie intensivă (fig. 5) este un vas cilindric orizontal cu pereţii frontali drepţi. La exterior ea este formată dintr-o manta metalică, iar în interior protejată cu plăci de grafinert.

În interior camera are mai multe şicane paralele cu pereţii frontali. Paralel cu axul orizontal al camerei, în partea de jos a acesteia sînt montaţi doi arbori cu palete, antrenaţi de cîte un electromotor. În partea de jos a camerei se găseşte soluţia absorbantă. În pereţii frontali, la partea superioară, se găsesc racordurile de intrare şi ieşire a gazelor. Prin rotirea arborilor cu palete, lichidul absorbant este aruncat în

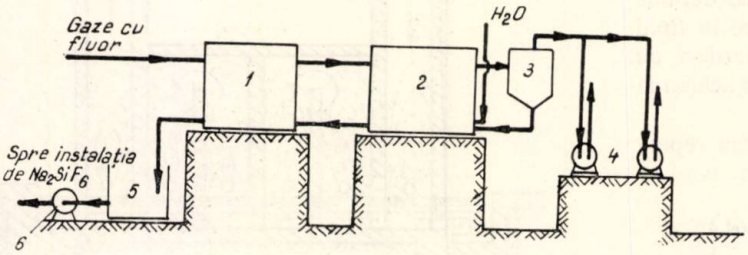


Fig. 4. Schema de absorbție cu camere intensive:

1, 2 — camere de absorbție; *3* — separator de picături; *4* — ventilatoare; *5* — vas-tampon; *6* — pompă.

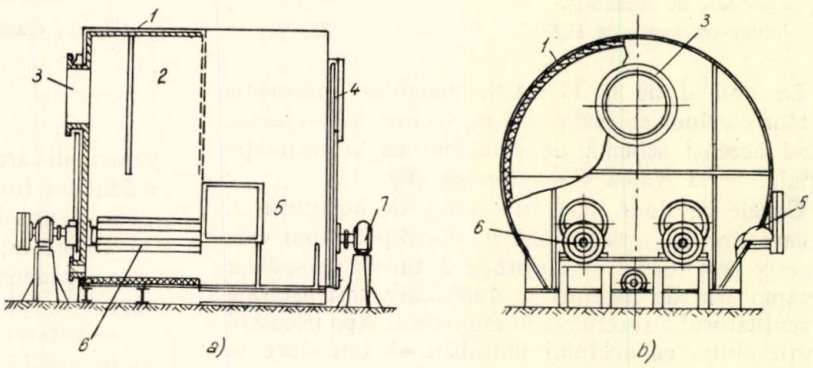


Fig. 5. Camera de absorbție intensivă pentru gaze cu fluor:

a — secțiune și vedere longitudinală; *b* — secțiune și vedere transversală; *1* — corpul camerei; *2* — pereții interiori; *3* — racord de intrare a gazelor; *4* — racord de ieșire a gazelor; *5* — gură de vizitare; *6* — arbore cu palete; *7* — lagăr.

spațiul liber de trecere a gazelor, formînd pînze perpendiculare pe curentul de gaze.

Din cauza defecțiunilor constructive și de montaj, camerele de absorbție intensive nu au dat rezultate nici la Năvodari. Randamentele de absorbție în perioada de lucru cu aceste camere erau în jur de 70%.

Deoarece toate încercările de a se asigura o funcționare continuă la parametrii optimi nu au dat rezultate, camerele de absorbție intensive au fost înlocuite cu absorbitoare cu ejector tip Venturi. În prezent funcționează două linii, cîte una pentru fiecare cameră Moritz-Standaert, fiecare linie fiind formată din două ejectoare montate în serie și un ventilator final.

Spre deosebire de instalația de la Valea Călugărească, instalațiile de absorbție de la Năvodari sînt amplasate la oarecare distanță de camerele de reacție, fapt care a determinat ca încercările de funcționare fără ventilator final să nu dea rezultate. Depresiunea creată prin efectul de ejectare a fost insuficientă, depunerile de bioxid de siliciu pe pereții conductelor de gaze cauzînd presiuni în sistem la numai cîteva ore de la curățare.

A fost necesar să se reintroducă ventilatoarele finale, ceea ce a contribuit la îmbunătățirea condițiilor de lucru în secție, permițînd totodată și captarea gazelor emanate pe banda de evacuare a superfosfatului din reactor la depozitul de maturizare.

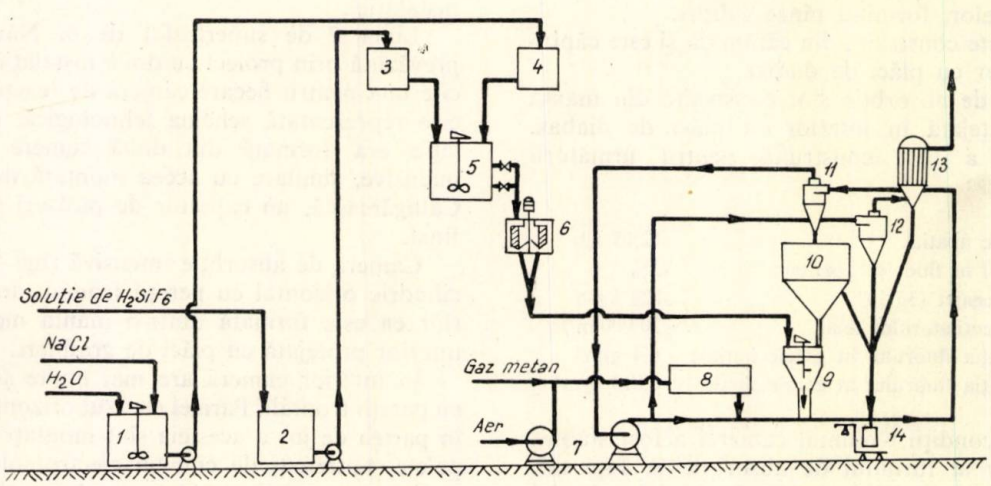


Fig. 6. Schema tehnologică a fabricării fluosilicatului de sodiu la Valea Călugărească:

1 — rezervor pentru dizolvarea sării; *2* — rezervor pentru acid fluosilicic; *3, 4* — dozatoare; *5* — reactor; *6* — centrifugă; *7* — ventilatoare; *8* — sobă de combustie; *9* — alimentator; *10* — buncăr; *11, 12* — cicloane; *13* — filtru cu saci; *14* — ambalare.

Ca urmare a modificărilor efectuate, randamentele de absorbție s-au îmbunătățit, atingînd valori pînă la 98%, menținîndu-se la o medie de 95—96% la ambele linii.

2. Valorificarea fluorului

După cum s-a menționat, acidul hexafluosilicic este prelucrat în fluosilicat de sodiu atît la U. C. Valea Călugărească cît și la U.S.A.S. Năvodari.

Primele instalații au fost puse în funcțiune o dată cu liniile de superfosfat, adică în 1958 la Valea Călugărească și 1959 la Năvodari. Aceste instalații au suferit și ele numeroase modificări, avînd drept scop mărirea capacităților de producție și realizarea unui produs de calitate mai bună.

Schema tehnologică a celor două instalații este asemănătoare (fig. 6), deosebindu-se în ceea ce privește construcția, dimensiunea și numărul aparatelor.

Acidul fluosilicic, avînd concentrația de 10—11% H_2SiF_6, este pompat prin intermediul vasului de măsură *3* în vasul de reacție *5*, în care, prin intermediul vasului de măsură *4*, se introduce și o soluție de sare avînd concentrația de circa 25% NaCl.

Ca urmare a reacției:

$$H_2SiF_6 + 2NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl$$

din soluție precipită hexafluosilicatul de sodiu. Precipitatul format se lasă să se decanteze, soluția limpede se sifonează, și după mai multe spălări cu apă precipitatul este separat în centrifuga *6*.

După o ultimă spălare cu apă în centrifugă, precipitatul este evacuat și transportat la instalația de uscare.

Pînă la această fază, procesul tehnologic este discontinuu, celelalte faze de uscare, condiționare și ambalare desfășurîndu-se în flux continuu.

Uscarea în instalațiile montate inițial, în 1958—1959, se realiza într-un uscător cu melc, încălzit cu ajutorul aburului la Valea Călugărească, respectiv cu gaze de combustie la Năvodari. Deoarece acest sistem nu a dat rezultate, a fost înlocuit prin sistemul de uscare în curent de aer cald.

Din acest punct de vedere, instalațiile celor două uzine diferă, și anume: în timp ce la Valea Călugărească se folosește drept combustibil gazul metan, și deci uscarea se face direct în curentul de gaze de combustie, la Năvodari se folosește combustibil lichid, uscarea făcîndu-se într-un curent de aer încălzit indirect. În afară de aceasta, secția de la Năvodari este dotată cu o instalație de condiționare formată din moară, ventilator, ciclon, buncăr, filtru cu saci, care la Valea Călugărească lipsește. În figura 7 se prezintă schema tehnologică a instalației de uscare de la Năvodari.

★

În această lucrare s-au descris pe scurt procesul tehnologic și instalațiile folosite în Republica Socialistă România pentru captarea și valorificarea fluorului în instalațiile de superfosfat.

Ca urmare a eforturilor depuse, atît procentul de fluor recuperat cît și producția de fluosilicat au crescut. Realizările celor două uzine sînt redate în figurile 8 și 9.

3. Calitatea fluosilicatului de sodiu

În afară de creșterea procentului de fluor recuperat, o deosebită atenție s-a acordat îmbunătățirii calității fluosilicatului de sodiu. Succese deosebit de valoroase în acest sens s-au realizat la ambele uzine.

Astfel, la U.C. Valea Călugărească produsul fabricat în primii ani a avut un conținut de circa 80% Na_2SiF_6, calitatea îmbunătățindu-se în 1960, cînd concentrația a crescut la peste 92%. În 1961, circa 50% din producție s-a obținut cu o concentrație de 95%, iar restul cu 92% Na_2SiF_6. Calitatea era influențată de procentul ridicat de umiditate, din cauza instalației de uscare necorespunzătoare, for-

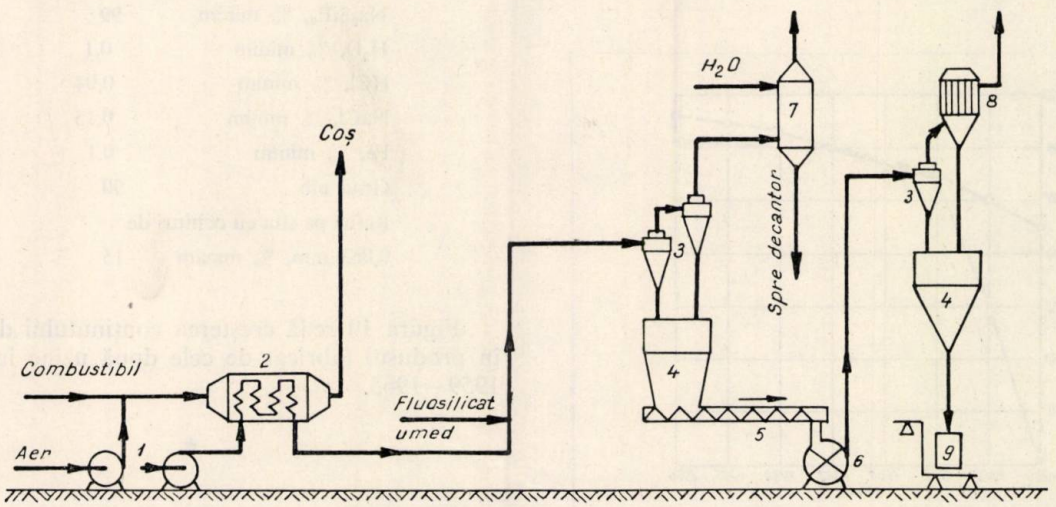


Fig. 7. Schema tehnologică a instalației de uscare de la Năvodari:
1 — ventilatoare; *2* — sobă de combustie; *3* — cicloane; *4* — buncăre; *5* — transportor cu melc; *6* — moară centrifugală; *7* — hidrociclon; *8* — filtru cu saci; *9* — ambalare.

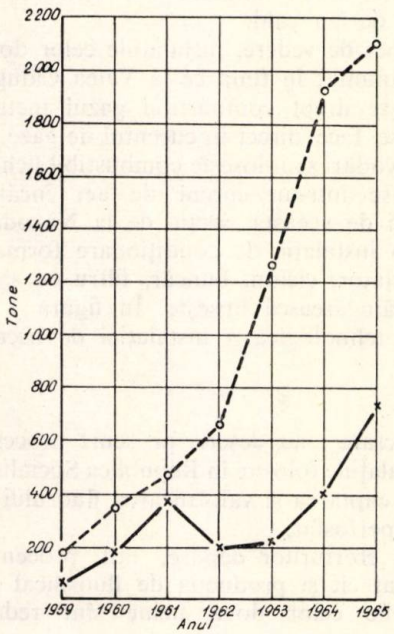
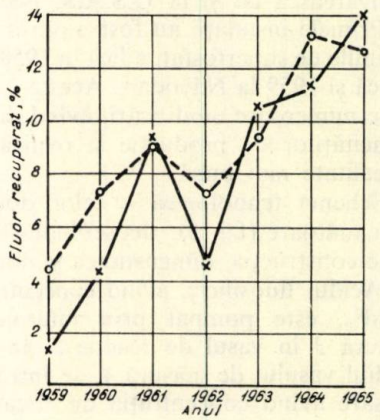


Fig. 8. Creşterea producţiei de fluosilicat de sodiu:
o — o — U.S.A.S. Năvodari;
× — × — U.C. Valea Călugărească.

Fig. 9. Procentul de fluor recuperat:
o — o — U.S.A.S. Năvodari;
× — × — U.C. Valea Călugărească.



mată dintr-un uscător-melc cu încălzire indirectă cu abur.

După cum s-a menţionat, ca urmare a unei propuneri de inovaţii, uscătorul-melc a fost înlocuit în 1962 cu o instalaţie de uscare în curent de gaze calde. Această modificare a permis îmbunătăţirea calităţii. Astfel, în 1962, din totalul producţiei de fluosilicat de sodiu, 70% a avut peste 98% Na_2SiF_6, iar în 1963 întreaga producţie s-a realizat cu minimum 98% Na_2SiF_6.

La U.S.A.S. Năvodari, proiectul prevedea obţinerea unui produs cu 95% Na_2SiF_6 şi 1% H_2O. Producţia realizată în 1959—1961 s-a încadrat în prevederile proiectului din punctul de vedere al calităţii, obţinîndu-se produsul cu un conţinut de 95—97% Na_2SiF_6.

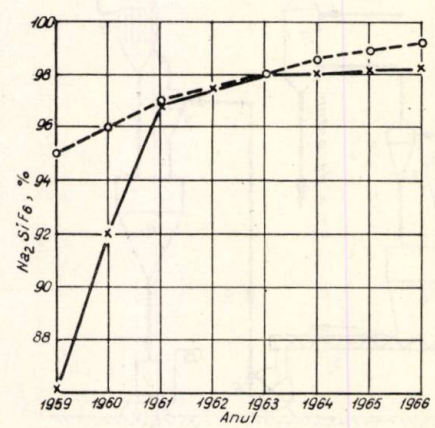


Fig. 10. Conţinutul de Na_2SiF_6 în fluosilicatul de sodiu fabricat:
o—o— USAS Năvodari; x—x— U.C. Valea Călugărească.

În anii următori s-au depus eforturi susţinute pentru îmbunătăţirea continuă a calităţii produsului, aducîndu-se numeroase modificări procesului tehnologic şi instalaţiei propriu-zise. Astfel s-a îmbunătăţit decantarea silicei din acidul fluosilicic, s-au îmbunătăţit decantarea şi spălarea cristalelor de Na_2SiF_6, s-a înlocuit uscătorul-melc cu un uscător în curent de aer cald, s-a separat produsul reţinut în filtrul cu saci de restul producţiei, s-au luat măsuri de protecţie contra coroziunii, pentru a evita impurificarea produsului etc.

Toate acestea au dus la realizarea în 1966 a unui produs cu peste 99% Na_2SiF_6.

În cele ce urmează se redă analiza fluosilicatului de sodiu realizat în prezent la U.S.A.S. Năvodari:

Na_2SiF_6, % minim	99
H_2O, % minim	0,1
HCl, % minim	0,04
NaCl, % minim	0,15
Fe, % minim	0,1
Grad alb	90
Refuz pe sita cu ochiuri de 0,063 mm, % maxim	15

Figura 10 redă creşterea conţinutului de Na_2SiF_6 în produsul fabricat de cele două uzine în perioada 1959—1965.

★

Din datele prezentate se constată că s-au realizat succese în ceea ce priveşte captarea şi valorificarea fluroului volatilizat în timpul reacţiei de fabricare a superfosfatului.

Creşterea producţiei şi îmbunătăţirea calităţii fluosilicatului de sodiu au creat condiţii favorabile pentru export. În prezent circa 80% din totalul producţiei se exportă, produsul fiind apreciat în ţări cu tradiţii industriale vechi, ca Anglia, Germania, Franţa, Italia etc.

Cu toate acestea, numai o mică parte din fluorul conţinut în materia primă fosfatică este recuperată. Eforturile trebuie continuate pentru creşterea proporţiei de fluor volatilizat, pe de o parte, şi pentru reducerea pierderilor atît în faza de absorbţie a gazelor cu fluor, cît şi în aceea de prelucrare a acidului hexafluosilicic, pe de altă parte.

O problemă nouă constă în lărgirea gamei de sortimente. Încă din anii precedenţi a început să se fabrice în cantităţi relativ mici, atît la Năvodari cît şi la Valea Călugărească, diferite produse pe bază de fluor, ca fluorură de sodiu, fluosilicat de zinc etc.

Prin intrarea în funcţiune a instalaţiei de acid fosforic la Turnu Măgurele, care constituie o nouă sursă de gaze cu fluor, şi a fabricii de aluminiu la Slatina, care necesită importante cantităţi de fluorură de sodiu şi de aluminiu, în prezent sînt create condiţii favorabile pentru lărgirea gamei de sortimente de compuşi pe bază de fluor.

Cronică

Conferinţă internaţională asupra cercetării privind apele reziduale

Între 5 şi 9 septembrie 1966 a avut loc la München (Republica Democrată Germană) a treia conferinţă internaţională asupra cercetării ştiinţifice a apelor reziduale, organizată de International Association on Water Pollution Research (Asociaţia internaţională a cercetării epurării apelor). Lucrările acestei manifestări la care au participat reprezentanţi ai 17 state s-au desfăşurat în cadrul celor trei secţii:

1. Protecţia apelor naturale
2. Tratarea apelor uzate
3. Deversarea apelor în mare.

Concomitent cu conferinţa a fost organizată o expoziţie internaţională privind tehnicile apelor uzate.

Simpozion internaţional de agrochimie

Între 5 şi 10 septembrie 1966 a avut loc la Varena (Italia) al 6-lea simpozion internaţional de agrochimie, organizat de Institutul de chimie agrară al universităţii din Pisa şi de Institutul de patologie vegetală al Universităţii de studii din Milano. În programul acestei manifestări, care a avut ca temă «Transportul moleculelor organice în plante», pe lîngă numeroase comunicări, au fost cuprinse o serie de conferinţe privind: Transportul moleculelor oragnice în plante (O.T. Rotini, Institutul de chimie agrară al Universităţii Pisa), Transportul moleculelor organice primare: proteine, lipide, hidraţi de carbon (A. I. Kursanov, Institutul de fiziologie al Academiei de Ştiinţe, Moscova), Absorbţia şi transportul substanţelor insecticide (R. L. Metcalf, Universitatea din California), Absorbţia şi transportul produselor fungicide (Departamentul de botanică al Universităţii Glascow), Absorbţia şi transportul fitohormonilor şi ierbicidelor (L. Y. Andus, Colegiul Bedford, Departamentul de botanică al Universităţii Londra), Mişcarea nucleoproteinelor virale (E. Baldacci, Institutul de patologie vegetală al Universităţii Milano), Interacţiuni între molecule organice şi anorganice din plante (W. Flaig, Institutul pentru biochimia solului, Braunschweig).

Consfătuirea internaţională de geochimie organică

Organizată de divizia de geochimie organică a societăţii de geochimie, a avut loc între 26 şi 28 septembrie 1966 la Londra (Anglia) a treia consfătuire internaţională de geochimie organică. În program au fost cuprinse conferinţe despre ţiţei, cărbuni, turbă şi acizi humici, substanţe organice în roci precambriene şi meteoriţi; substanţe organice în sedimente tinere, precum şi despre unele aspecte ale oceanografiei în legătură cu geochimia organică.

T. Segărceanu, Galina Frumosu şi Elena Balaieş

PRECIPITAREA SELECTIVĂ A INDIULUI SUB FORMĂ DE FOSFAT DIN SOLUŢII COMPLEXE CU CONŢINUT DE INDIU

Materia primă folosită pentru obţinerea indiului se caracterizează prin conţinutul mic de indiu într-un material în care elementele de bază sînt: cupru, zinc, cadmiu, fier, aluminiu, plumb [1, 2].

Din această cauză, în ultimul timp s-au făcut eforturi deosebite pentru găsirea unor precipitanţi selectivi ai indiului, care să permită separarea indiului de principalele elemente însoţitoare. Literatura de specialitate arată că unul dintre procedeele eficace în acest scop este precipitarea indiului sub formă de fosfaţi [3, 4, 5, 6].

Deoarece în literatura de specialitate nu există date asupra comportării Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+} şi F^{3+} în procesul de precipitare fosfatică, în această lucrare autorii şi-au propus să studieze condiţiile de formare a fosfatului de indiu şi a fosfaţilor acestor elemente. Rezultatele obţinute au fost folosite la separarea indiului ca fosfat din soluţii industriale.

Metoda de lucru aleasă a fost cea potenţiometrică, care poate pune în relief *p*H-ul de formare a fosfaţilor respectivi.

Titrarea potenţiometrică a fost efectuată pe soluţii sintetice de sulfaţi ai cationilor de studiat, preparate în aşa fel ca soluţia de lucru să fie un amestec deci normal în raport cu cationul respectiv şi anionul PO_4^{3-}. S-au studiat în astfel de condiţii următoarele sisteme: $In^{3+} - PO_4^{3-}$; $Zn^{2+} - PO_4^{3-}$; $Cu^{2+} - PO_4^{3-}$; $Cd^{2+} - PO_4^{3-}$; $Al^{3+} - PO_4^{3-}$; $Fe^{2+} - PO_4^{3-}$; $Fe^{3+} - PO_4^{3-}$.

Soluţia de lucru s-a omogenizat şi s-a titrat cu o soluţie de NaOH 1 *N* sub agitare continuă, măsurîndu-se *p*H-ul după fiecare cantitate nouă de soluţie adăugată. Măsurarea *p*H-ului s-a făcut cu ajutorul unui *p*H-metru tip MV11 cu electrod de sticlă. Pentru ca citirea variaţiei *p*H-ului să reprezinte *p*H-ul la echilibru, după fiecare adaos de 0,5 — 1 ml soluţie NaOH 1 *N* amestecul s-a agitat 2—5 min cu un agitator magnetic tip L.P. 266.

Rezultatele obţinute sînt prezentate sub forma unor curbe potenţiometrice (*p*H-ml NaOH) în figurile 1, 2, 3, 4, 5, 6 şi 7.

Din studierea acestor curbe rezultă că In^{3+} şi Fe^{3+} formează fosfaţi la un *p*H apropiat, care se găseşte într-un domeniu destul de acid (*p*H = 1—3). Din această cauză *p*H-ul de formare a acestor fosfaţi nu poate fi pus în evidenţă în sistemul de coordonate ales.

Dimpotrivă, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+} formează fosfaţi la un *p*H destul de mare, încît poate fi sesizat pe curbele de titrare. *p*H-ul de precipitare a acestor fosfaţi este clar marcat pe curbele potenţiometrice şi este indicat prin formarea în punctul *a* a unui palier destul de evident, datorită faptului că în acest punct sulfaţii metalelor respective reacţionează cu formarea de fosfaţi şi punerea în libertate de acid sulfuric după reacţia:

$$3MeSO_4 + 2\,H_2NaPO_4 = Me_3(PO_4)_2 + Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Din această cauză, curba de titrare în continuare are alura curbei de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare.

*p*H-ul final de formare a acestor fosfaţi este: 4,5 pentru Cu^{2+}; 6,6 pentru Fe^{2+}; 4,2 pentru Al^{3+}; 4,6 pentru Cd^{2+}; 4,5 pentru Zn^{2+}. În ceea ce priveţe In^{3+} şi Fe^{3+}, a căror fosfaţi se formează într-un mediu destul de acid, *p*H-ul de formare nu mai poate fi pus în evidenţă pe curba construită în coordonatele *p*H-ml NaOH.

Pentru stabilirea *p*H-ului de formare a fosfatului de indiu, precum şi în scopul precizării compoziţiei fosfaţilor formaţi, s-au reluat două sisteme: $In^{3+} - PO_4^{3-}$ şi $Zn^{2+} - PO_4^{3-}$, pentru un studiu mai detaliat la acelaşi aparat, unde rezultatele titrării potenţiometrice s-au prezentat sub forma unor curbe diferenţiale în coordonatele $\left(\frac{\Delta pH}{\Delta v} - \text{raport molar } \frac{OH^-}{In^{3+}}\right)$ sau $\left(pH - \text{raport molar } \frac{OH^-}{In^{3+}}\right)$ în care:

$\Delta\, pH$ este variaţia *p*H-ului la fiecare adaos de soluţie de NaOH;

$\Delta\, v$ — variaţia volumului soluţiei de NaOH adăugat, ml.

Într-adevăr, din figurile 8 şi 9 reiese că formarea fosfatului de indiu este totală la *p*H = 3—3,5, iar formula chimică a acestui compus este $InPO_4$, aşa cum rezultă din caracterul curbei funcţie de raportul molar $\frac{OH^-}{In^{3+}}$.

În punctul *a*, care indică sfîrşitul reacţiei, cantitatea de hidroxid de sodiu adăugată corespunde în

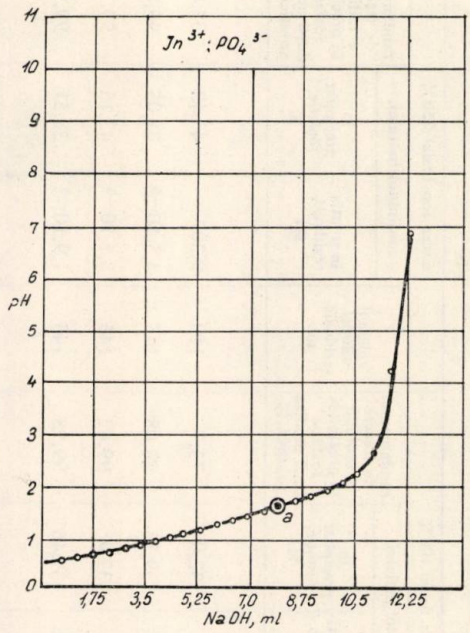


Fig. 1. Curba *p*H în sistem
$In_2(SO_4)_3 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

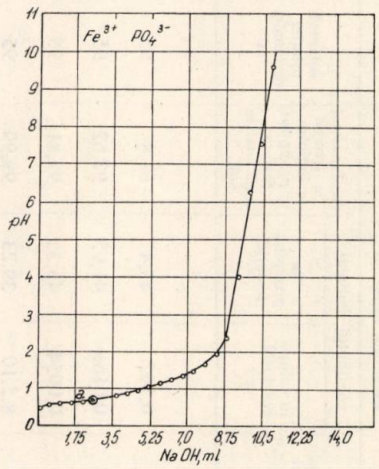


Fig. 2. Curba *p*H în sistem
$Fe_2(SO_4)_3 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

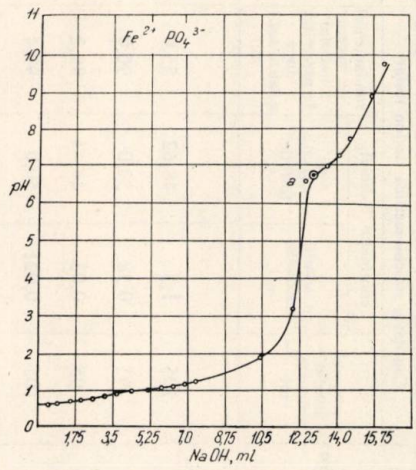


Fig. 3. Curba *p*H în sistem
$FeSO_4 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

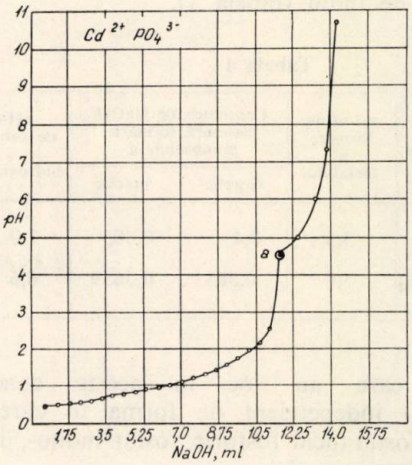


Fig. 4. Curba *p*H în sistem
$CdSO_4 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

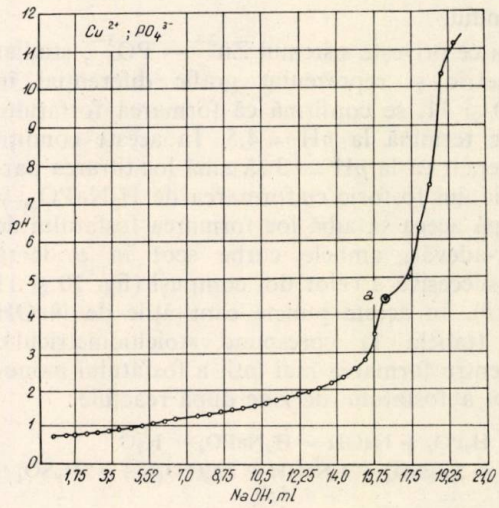


Fig. 5. Curba *p*H în sistem
$CuSO_4 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

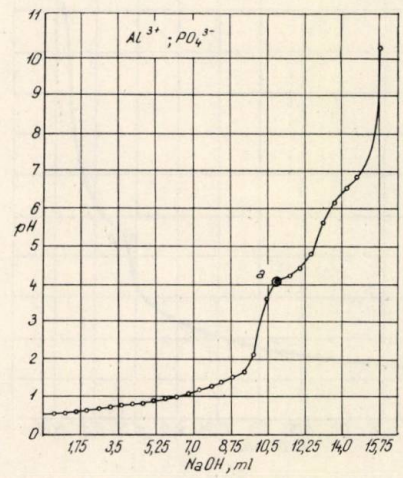


Fig. 6. Curba *p*H în sistem
$Al_2(SO_4)_3 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

limitele erorii teoreticului necesar pentru formarea ortofosfatului de indiu (tabela 1).

Tabela 1

Nr. crt.	Formula compusului format	*p*H-ul de formare al fosfatului	Cantitatea de NaOH necesară formării compsului, g		*p*H-ul de formare a hidroxidului
			teoretic	practic	
1	$InPO_4$	3,5	0,4	0,405	7,0 [4]
2	$Zn_3(PO_4)_2$	5,0	0,3633	0,3659	6,6

Reacţiile care au loc în aceste condiţii ($pH = 3-3,5$), independent de forma în care se adaugă ionul fosfat (acid fosforic, fosfat mono-, di- şi trisodic) sînt următoarele:

$$In_2(SO_4)_3 + 2\,H_3PO_4 = 2\,InPO_4 + 3\,H_2SO_4$$
$$3\,H_2SO_4 + 6\,NaOH = 3\,Na_2SO_4 + 6\,H_2O$$

După alura curbei se poate presupune că în continuare are loc, probabil, descompunerea fosfatului de indiu.

În ceea ce priveşte sistemul $Zn^{2+} - PO_4^{3-}$, studiat potenţiometric şi reprezentat grafic diferenţial în figurile 10 şi 11, se confirmă că formarea fosfatului de zinc se termină la $pH = 4,5$. În aceste condiţii era de aşteptat ca la $pH \simeq 3$ să aibă loc titrarea parţială a acidului fosforic cu formarea de H_2NaPO_4, şi numai după aceea să aibă loc formarea fosfatului de zinc. Într-adevăr, ambele curbe scot în evidenţă formarea succesivă a celor doi compuşi (fig. 10 şi 11 pct. *a* şi *b*). În aceste puncte cantităţile de NaOH adăugate (tabela 1) corespund stoichiometricului necesar pentru formarea mai întîi a fosfatului monosodic, apoi a fosfatului de zinc după reacţiile:

$$H_3PO_4 + NaOH = H_2NaPO_4 + H_2O$$
$$2\,H_2NaPO_4 + 3\,ZnSO_4 + 4\,NaOH = Zn_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2SO_4 + 4\,H_2O$$

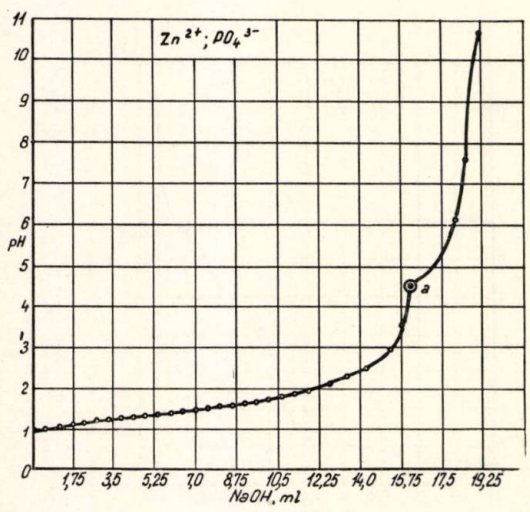


Fig. 7. Curba *p*H în sistem $ZnSO_4 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

Tabela 2

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE PRECIPITARE A INDIULUI FUNCŢIE, DE *p*H-UL FINAL DE PRECIPITARE ŞI EXCESUL DE ION FOSFAT*

*p*H de lucru	Cantitatea stoichiometrică de ion fosfat			Exces ion fosfat 50%				Exces ion fosfat 100%				Exces ion fosfat 250%			
	volumul soluţiei reziduale, ml	conţinutul indiului,		randamentul de trecere a indiului în precipitat după analiza sol., %	volumul soluţiei reziduale, ml	conţinutul indiului,		randamentul de trecere a indiului în precipitat fosfatic după analiza sol., %	volumul soluţiei reziduale, ml	conţinutul indiului,		randamentul de trecere a indiului în precipitat fosfatic după analiza soluţiei, %	volumul soluţiei reziduale, ml	conţinutul indiului,		randamentul de trecere a indiului în precipitat fosfatic, după analiza soluţiei, %
		în soluţia reziduală, g/l	în precipitat fosfatic, %			în soluţia reziduală, g/l	în precipitat fosfatic, %			în soluţia reziduală, g/l	în precipitat fosfatic, %			în soluţia reziduală, g/l	în precipitat fosfatic, %	
2,02	105	1,5	48,62	55,0	140	0,107	43,47	61,8	95	1,08	32,0	73,7	150	0,307	43,42	87,8
2,5	95	0,38	50,0	90,0	150	0,0166	41,05	93,62	95	0,079	39,33	98,08	145	$4,5.10^{-3}$	41,05	99,8
3,08	95	0,03	48,44	99,2	140	0,0054	43,52	99,81	95	0,024	37,0	99,42	145	$8,1.10^{-3}$	43,15	99,7
3,5	105	0,021	50,0	99,4	140	$8,5.10^{-4}$	39,23	99,99	95	0,0072	39,46	99,98	145	$1,9.10^{-3}$	38,51	99,93

* Volumul soluţiei iniţiale — 100 ml.
Concentraţia soluţiei iniţiale — 3,8 g/l In

Formarea fosfaților neutri de indiu și zinc rezultă de asemenea și din suprapunerea curbei de titrare a acidului fosforic [7] cu curbele de precipitare a acestora (fig. 8 și 10).

Pe baza datelor obținute se poate considera că în mod similar reacționează Fe^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2}, Al^{3+} (toate aceste elemente formînd fosfați la *p*H apropiat de fosfatul de zinc).

Rezultatele obținute arată că teoretic metoda de precipitare fosfatică a indiului poate fi folosită pentru separarea acestuia de Cu^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+} și Zn^{2+}. Printre elementele cele mai frecvente în materia primă cu conținut de indiu se găsește fierul. Fierul bivalent se separă cu ușurință de indiu, în schimb Fe^{3+} precipită în același interval de *p*H cu indiu. Deci, indiul poate fi separat de fier numai dacă acesta se găsește în soluție sub formă redusă (Fe^{2+}).

Pentru aplicarea practică a acestei metode s-au făcut o serie de încercări pentru stabilirea condițiilor optime de precipitare fosfatică a indiului.

S-a studiat variația randamentului de trecere a indiului în precipitat funcție de *p*H-ul final de precipitare și excesul de ion fosfat. Încercările s-au efectuat pe probe de 100 ml soluții sintetice cu un conținut de 3,8 g/l indiu.

Din analiza rezultatelor obținute (tabela 2) se observă că gradul de precipitare a fosfatului de indiu depinde atît de *p*H-ul soluției cît și de excesul de ion fosfat. Astfel, în cazul variației *p*H-ului între 2 și 3,5, fără exces de precipitant, gradul de trecere a indiului în fosfatul de indiu crește proporțional cu creșterea *p*H-ului și ajunge la valoarea maximă ($> 99\%$) la un $p\mathrm{H} = 3{,}5$.

Mărirea excesului de ion fosfat influențează favorabil trecerea indiului în precipitat și deplasează precipitarea totală a acestuia într-un domeniu mai acid. Astfel, la un exces de 250% ion fofsfat și un $p\mathrm{H} = 2{,}5$, randamentul de precipitare este $> 99\%$, în timp ce în cazul unei cantități stoichiometrice și același *p*H, randamentul este de numai 90%.

Influența mare a excesului de ion fosfat asupra gradului de precipitare a fosfatului de indiu este

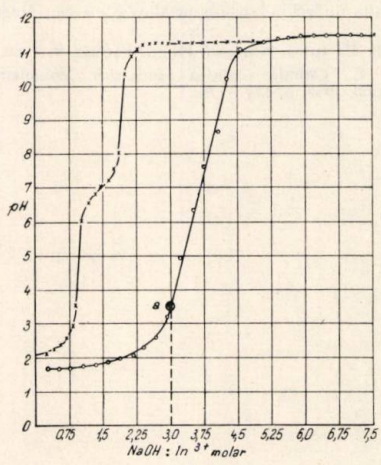


Fig. 8. Curbele *p*H în sistemele:
x — $H_3PO_4 + NaOH + H_2O$;
o — $In_2(SO_4)_3 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

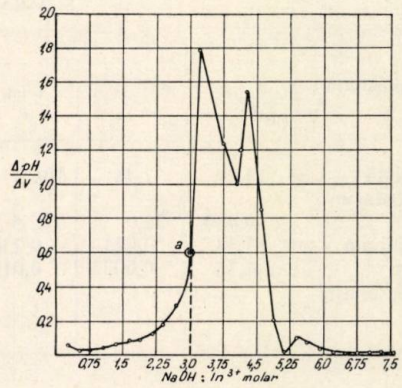


Fig. 9. Curba $\frac{\Delta\, p\mathrm{H}}{\Delta V}$ în sistemul:
$In_2(SO_4)_3 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

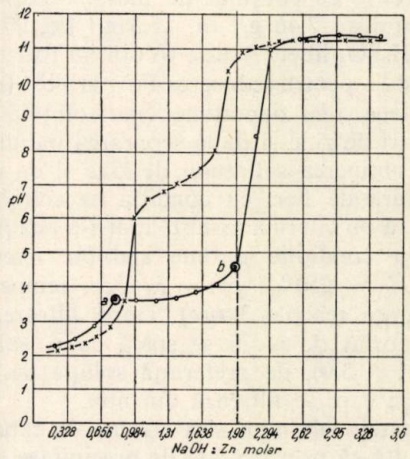


Fig. 10. Curba *p*H în sistemele:
x — $H_3PO_4 + NaOH + H_2O$;
o — $ZnSO_4 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

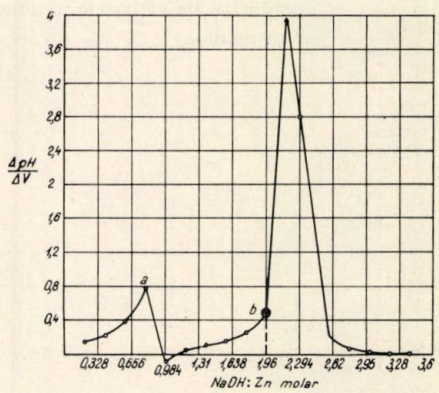


Fig. 11. Curba $\frac{\Delta p\mathrm{H}}{\Delta \mathrm{V}}$ în sistemul:
$ZnSO_4 + H_3PO_4 + NaOH + H_2O$.

Tabela 3

SEPARAREA INDIULUI DIN SOLUȚII REALE

Denumirea produselor	Cantitatea	Indiu		Fier		Zinc		Repartiția elementelor în produse, %		
	l / kg	g/l / %	total, g	g/l / %	total, g	g/l / %	total g	In	Fe	Zn
Soluție inițială	14,29	7,46	106,3	25,3	290,8	27,4	391,8	100,00	100,00	100,00
Precipitat fosfatic spălat	0,480	22,0	105,5	5,35	25,7	4,9	23,5	99,20	8,83	6,01
Soluție reziduală	13,34	0,023	0,236	17,89	237,9	24,4	326,4	0,22	81,70	83,40
Apă spălare	4,35	0,0033	0,0143	9,97	43,3	6,78	29,5	0,13	14,87	7,55
Diferență de bilanț, ±, %								—0,45	+5,40	—3,04

condiționată de produsul de solubilitate al acestuia care este determinat de relația:

$$P.S. = C_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}} \cdot C_{In^{3+}} \gamma_{In^{3+}}{}^{*}$$

Concluziile stabilite s-au verificat pe soluțiile reale obținute la prelucrarea unor subproduse ale metalurgiei neferoase cu conținut de indiu. Soluțiile industriale conțineau 7,46 g/l In, 25,3 g/l Fe, 27,4 g/l Zn și 20 g/l H_2SO_4 liber. Aceste soluții au fost tratate cu sulfit de sodiu pentru reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} (reducerea se poate face și cu zinc atunci cînd soluțiile au conținuturi mari de zinc și după separarea indiului se vor folosi la obținerea sulfatului de zinc și de asemenea cu strujitură de fier, cu condiția ca soluția supusă reducerii să nu conțină arsen), apoi s-a adăugat fosfat disodic în condițiile optime stabilite experimental (exces $PO_4^{3-} = 250\%$; pH = 3—3,2; temperatura = 60°C; durata reacției 3 ore). După filtrare, precipitatul de fosfat de indiu se spală cu o soluție slab acidă (pH ~ 3,0), de preferință soluție de acid fosforic, după care se filtrează din nou.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 3, de unde rezultă că prin metoda de precipitare a indiului ca fosfat se elimină aproximativ 91% fier și aproximativ 94% zinc, cu o pierdere de maximum 0,8% indiu, asigurîndu-se totodată o concentrare a indiului în precipitatul fosfatic.

* $C_{PO_4^{3-}}$, $C_{In^{3+}}$ — concentrațiile molare ale anionului și ale cationului.

$\gamma_{PO_4^{3-}}$, $\gamma_{In^{3+}}$ — coeficienții de activitate ai anionului și ai cationului.

Concluzii

— S-a efectuat un studiu potențiometric asupra sistemelor: $In^{3+} - PO_4^{3-}$; $Zn^{2+} - PO_4^{3-}$; $Cu^{2+} - PO_4^{3-}$; $Cd^{2+} - PO_4^{3-}$; $Al^{3+} - PO_4^{3-}$; $Fe^{2+} - PO_4^{3-}$; $Fe^{3+} - PO_4^{3-}$, stabilindu-se condițiile de formare a fosfatului de indiu și a fosfaților celorlalte metale însoțitoare, precum și posibilitatea de separare a indiului de Cu, Fe, Cd, Zn.

— Gradul de precipitare a indiului ca fosfat de indiu depinde de valoarea pH-ului de precipitare și de excesul de ion fosfat.

— Metoda elaborată s-a verificat experimental pe soluții reale, dovedind eficacitate pentru separarea indiului de Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} și Cu^{2+} în condițiile unei precipitări cantitative a indiului.

Bibliografie

1. Schreiter, W. Seltene Metalle, II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1961, p. 29.
2. Meerson, G. A. Metallurghia redkih metallov, Metallurghizdat, Moskva, 1957, p. 509—523.
3. Busev, A. I. În: Analiticeskaia himia india, Izdatelstvo A.N.S.S.S.R., Moskva, 1958, p. 57.
4. Tananaev, I. V. și Deiciman, E. N. În: Sbornik Himia redkih elementov, Izdatelstvo A.N.S.S.S.R. 3, 1957, p. 16.
5. Nikiforov, U. A. și Sabdenov, B. A., Fiziko-himiceskie metodî vîdelenia soedinenii legkih i redkih metallov Alma-Ata, Izdatelstvo Nauka, 1965, p. 23.
6. Ivanov, B. C. În: J. Neorgan. Himi., V, fasc. 9, 1960, p. 29.
7. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. București. Editura tehnică, 1959, p. 174—178.

I. V. Robu

CONSIDERAŢII ASUPRA PROBLEMEI EPURĂRII RECUPERATIVE A APELOR REZIDUALE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

Prin diversitatea proceselor tehnologice şi volumul mereu crescînd al produselor, industria chimică organică este una dintre marile producătoare de ape reziduale contaminate cu substanţe organice dăunătoare florei şi faunei riverane.

Pentru rezolvarea din timp a problemei apelor reziduale — înainte ca rîurile care deservesc mari aglomeraţii de populaţii să fie periclitate — este necesar ca, simultan cu construirea unităţilor industriale, să înceapă şi construirea sistemului de epurare a apelor reziduale din procesul tehnologic. Integrarea sistemului de epurare a apelor în ansamblul instalaţiilor de producţie va face ca atît investiţiile cît şi cheltuielile de exploatare a instalaţiilor de epurare să se oglindească în preţul de cost al produselor, evitînd suplimentări ulterioare, deseori greu de justificat.

Aceasta implică necesitatea elaborării procesului tehnologic de epurare a apelor reziduale simultan cu elaborarea procesului tehnologic de producţie, ambelor procese atribuindu-li-se aceeaşi importanţă.

Un aspect important al soluţionării raţionale a problemei apelor reziduale îl prezintă posibilitatea de intervenţie în tehnologia de fabricaţie în scopul reducerii volumului de ape reziduale prin *recirculare*, precum şi prin *separarea circuitelor* de ape convenţional curate de apele puternic contaminate. Acestea din urmă pot fi deseori epurate avantajos pînă la un conţinut de noxe admis de epurarea biologică prin procedee fizico-chimice recuperative: fracţionare, extracţie, adsorbţie, schimb de ioni etc.

Dacă unul sau altul dintre procedeele menţionate nu este eficace, se pot combina două procedee, apele reziduale fiind trecute succesiv prin instalaţiile respective. Ca exemplu se citează cazul îndepărtării unor substanţe organice care au o presiune de vapori extrem de mică (dinitrobenzen etc.). În acest caz se poate aplica extracţia lichid-lichid, folosind un dizolvant care are o volatilitate relativ mare şi care apoi poate fi recuperat din apă prin fracţionare azeotropă.

În ceea ce priveşte problema rentabilităţii epurării recuperative, trebuie menţionat că aceasta nu poate fi privită separat, ci trebuie tratată în ansamblul sistemului de epurare, în care ultima verigă o constituie de obicei epurarea biologică.

Chiar dacă epurarea recuperativă în sine nu ar prezenta — în unele cazuri — rentabilitate, totuşi, prin recuperarea unor produse şi reintroducerea lor în circuitul economic, precum şi prin reducerea gabaritului instalaţiei de epurare biologică, se poate ajunge la un efect economic pozitiv pe ansamblul sistemului de epurare, reducînd substanţial cheltuielile totale.

Din procesele chimice rezultă deseori ape reziduale mai mult sau mai puţin saturate cu substanţe organice nocive, ca: nitroderivaţi, amine, esteri, eteri, hidrocarburi aromatice etc.

Este deosebit de important de a se putea stabili — pe baza proprietăţilor fizice ale noxelor respective — măsura în care epurarea recuperativă prezintă interes economic în sine, sau în cadrul şi în comparaţie cu epurarea distructivă (reducere biologică), ştiut fiind că epurarea biologică necesită instalaţii cu gabarit şi consumuri de utilităţi cu atît mai mari cu cît conţinutul de noxe este mai mare.

În cele ce urmează, folosind cea mai simplă tehnologie — o coloană de fracţionare avînd numai zonă de stripare şi încălzită cu abur direct — se va deduce relaţia generală dintre principalele variabile ale procesului de separare prin fracţionare şi recuperare a unei substanţe organice dizolvată în apă.

Fixînd gradul de recuperare (% recuperat din alimentarea coloanei), între consumul de căldură (abur direct) şi numărul de echilibre (înălţimea coloanei) există o relaţie univocă pentru o fracţionare dată. Limitele economice ale procesului vor fi deci funcţie de aceste variabile: cheltuieli de exploatare şi amortizarea investiţiilor.

După cum se ştie, în rezolvarea problemei fracţionării elementul de bază îl constituie relaţiile de echilibru lichid-vapori. Obţinerea acestor relaţii pe cale experimentală necesită un volum mare de lucrări şi aparatură specială, folosind — de la caz la caz — substanţa respectivă. Pe de altă parte, calcularea acestora din solubilităţile reciproce [1] este destul de laborioasă. În ceea ce priveşte determinarea numărului de echilibre pe baza relaţiilor cunoscute, operaţia devine laborioasă, trebuind a fi calculate pentru fiecare alternativă care rezultă din combinarea judicioasă a celor trei parametri, numărul de echilibre necesare în funcţie de valorile celorlalte variabile.

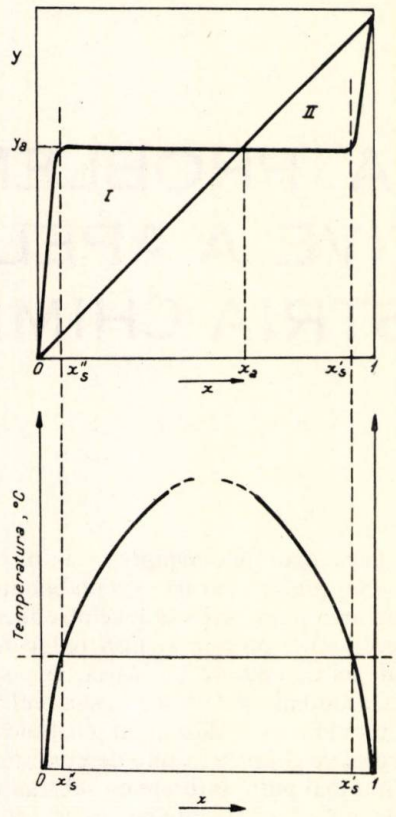


Fig. 1. Curba de echilibru şi de solubilitate a unui sistem binar parţial miscibil cu solubilitate redusă.

În cele ce urmează se stabileşte o relaţie analitică între aceste variabile pe baza legii căreia i se supun soluţiile diluate ale substanţelor organice (solutul) greu solubile în apă (dizolvantul).

Deducerea relaţiilor de echilibru

După cum se ştie, aceste sisteme formează azeotropi cu punct minim de fierbere, iar curbele de echilibru $x - y$ au forma celei redate în figura 1. De asemenea este cunoscut faptul că, în domeniul miscibilităţii, solutul (substanţa cu concentraţie mică) este supus legii lui Henry, în timp ce dizolvantul (substanţa cu concentraţie mare) este supus legii lui Raoult. (Această regulă se aplică cu o exactitate cu atît mai mare cu cît solubilităţile reciproce sînt mai mici).

Notînd cu x''_s şi x'_s fracţiile molare ale componentei mai volatile (componenta 1) în cele două straturi la echilibru (fig. 1), regula menţionată arată că în regiunea în care $0 < x < x''_s$ presiunea parţială a solutului (de exemplu benzen în apă) este $p_1 = H_1 x$, iar presiunea parţială a dizolvantului $p_2 = P_2 (1-x)$. În mod analog, în regiunea $x'_s < x < 1$ presiunea parţială a solutului (de exemplu nitrobenzen în apă) va fi $p_2 = H_2 (1-x)$, iar a dizolvantului $p_1 = P_1 x$. (În aceste relaţii P_1, P_2 sînt presiunile de vapori, iar H_1, H_2 sînt constantele Henry ale componentelor 1 şi 2). Aplicînd aceste relaţii concentraţiilor-limită x''_s şi x'_s se obţin cunoscutele ecuaţii (1, 2), care exprimă constantele Henry în funcţie de presiunile de vapori şi solubilităţile reciproce la temperatura dată:

$$H_2 = P_2 \cdot \frac{1 - x''_s}{1 - x'_s} \qquad (1)$$

$$H_1 = P_1 \cdot \frac{x'_s}{x''_s} \qquad (2)$$

Se consideră sistemul apă-nitrobenzen (fig. 1); în acest caz, x, y reprezintă fracţiile molare de apă. Considerînd ramura curbei de echilibru din dreapta punctului azeotropic ($x_a = y_a$) şi notînd cu P presiunea sistemului, se vor putea scrie — în concordanţă cu regula soluţiilor diluate — următoarele expresii care redau presiunile parţiale ale apei (componenta 1, mai volatilă) şi a nitrobenzenului (componenta 2, mai puţin volatilă):

$$p_1 = P \cdot y = P_1 \cdot x \text{ şi } p_2 = P(1-y) = H_2(1-x).$$

Prin împărţire rezultă:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{P_1}{H_2} \cdot \frac{x}{1-x}$$

respectiv:

$$y = \frac{\frac{P_1}{H_2} x}{1 + x\left(\frac{P_1}{H_2} - 1\right)} \qquad (3)$$

adică curba de echilibru pentru ramura din dreapta punctului azeotropic.

Procedînd în mod analog pentru ramura curbei de echilibru din stînga punctului azeotropic şi considerînd solutul drept componentă mai volatilă, se obţine ca expresie a curbei de echilibru:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{H_1}{P_2} \cdot \frac{x}{1-x}; \quad y = \frac{\frac{H_1}{P_2} \cdot x}{1 + x\left(\frac{H_1}{P_2} - 1\right)} \qquad (4)$$

Transformarea coordonatelor [2]

Pentru sistemele azeotrope cu punct minim de fierbere, pînă la $x = x_a$ curba de echilibru are convexitatea îndreptată în sus (fig. 1, ramura *I*), iar pentru $x > x_a$, convexitatea curbei este îndreptată în jos (ramura *II*). Ducînd o verticală prin punctul x_a, y_a se desparte curba în două ramuri, avînd abscisele între $0 - x_a$ şi $x_a - 1$, respectiv, iar ordonatele între $0 - y_a$ şi $y_a - 1$ respectiv (fig. 2).

Sensul practic şi necesitatea acestei împărţiri reiese din următoarele: să se presupună că ar fi de fracţionat amestecul format din componentele 1 şi 2 şi fie compoziţia alimentării $x_f < x_a$. În acest caz, fixînd parametrii x_p, x_b* şi raţia de reflux (bineînţeles că $x_p < x_a$), s-ar putea folosi metoda grafică simplă pentru tra-

* p — se referă la produsul din vîrful coloanei;
b — se referă la produsul din baza coloanei;
f — se referă la alimentare.

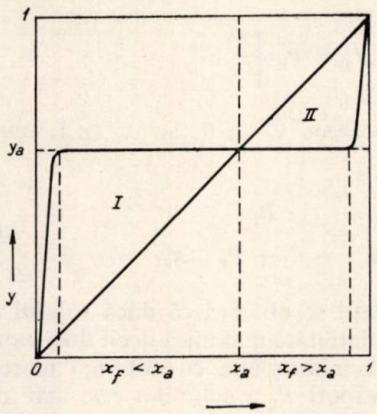


Fig. 2. Transformarea coordonatelor.

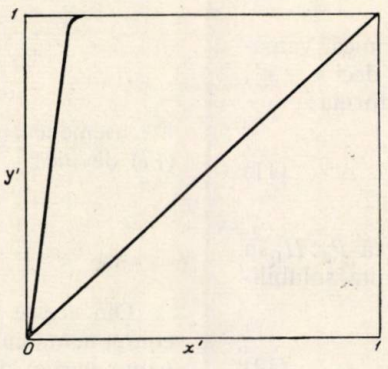


Fig. 2a.
Ramura I din figura 2 în sistemul de coordonate x', y'.

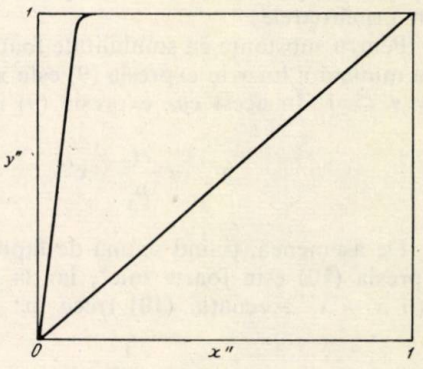


Fig. 2b.
Ramura II din figura 2 în sistemul de coordonate x'', y''.

sarea numărului de talere, și problema este ușor rezolvată. Produsul din vîrful coloanei (distilatul) va avea o compoziție apropiată de compoziția azeotropului, iar la baza coloanei se va obține componenta cea mai puțin volatilă din componentele inițiale. Dacă însă $x_f > x_a$, construcția grafică obișnuită nu se mai poate efectua.

Metoda propusă de împărțire a curbei de echilibru cu verticala x_a în două ramuri, considerînd fiecare ramură drept curbă de echilibru independentă, rezolvă ușor problema trasării talerelor după metoda grafică cunoscută.

Deoarece curbele de echilibru sînt de obicei reprezentate în sistemul x, y, valorile acestora variind între 0 și 1, pentru reprezentarea fiecărei ramuri într-un astfel de sistem va trebui să se efectueze o schimbare corespunzătoare de coordonate. Considerînd ramura cuprinsă între 0 și x_a, din figură se observă că orice amestec avînd o compoziție între aceste limite poate fi luat drept un amestec în care componenta mai volatilă este azeotropul, iar componenta mai puțin volatilă este componenta 2 a amestecului inițial. Fie x compoziția unui amestec între limitele $x = 0$ și $x = x_a$ și fie x' compoziția aceluiași amestec, în care x' este fracția molară a azeotropului. Dacă compoziția azeotropă este x_a, atunci un mol de azeotrop va conține x_a moli din componenta 1, iar la x moli din componenta 1 vor corespunde $x : x_a = x'$ moli de azeotrop.

Un raționament analog arată că la y fracție molară din componenta 1 corespunde: $y : y_a = y : x_a = y'$ fracție molară de azeotrop în faza vapori. Prin urmare, ramura *I* a curbei de echilibru se poate transpune în sistemul x' și y' cu limitele 0 — 1, calculînd valorile x' și y' din expresiile:

$$x' = \frac{x}{x_a} \quad \text{și} \quad y' = \frac{y}{x_a} \tag{5}$$

Efectuînd această transformare, ramura *1* din figura 2 devine figura 2 *a*.

Stabilirea relațiilor de transformare a coordonatelor pentru ramura *II* se bazează pe următorul raționament:

Fie x compoziția unui amestec între limitele $x = x_a$ și $x = 1$ și fie x'' compoziția aceluiași amestec, în care x'' reprezintă fracția molară a azeotropului. Un mol de azeotrop, conținînd x_a moli din componenta 1, va conține $1 - x_a$ moli din componenta 2; în consecință, la $1 - x$ moli componenta 2 va corespunde $1 - x : 1 - x_a = x''$ moli de azeotrop. În mod analog se găsește că cu y moli componenta 1 în faza vapori ($y > y_a$) sînt asociați $1 - y : 1 - y_a = 1 - y : 1 - x_a = y''$ moli azeotrop. Așadar, pentru transpunerea ramurii *II* a curbei inițiale de echilibru în sistemul x'', y'' cu limitele 0 — 1 se pot folosi relațiile:

$$x'' = \frac{1 - x}{1 - x_a} \quad \text{și} \quad y'' = \frac{1 - y}{1 - x_a} \tag{6}$$

Ca urmare a transformărilor, ramura *II* din figura 2 devine figura 2, *b*.

Prin împărțire, relațiile (5), (6) duc la următoarele expresii pentru pantele curbelor de echilibru azeotrop — componenta 1 și azeotrop — componenta 2:

$$\frac{y''}{x''} = \frac{1 - y}{1 - x} \tag{7}$$

și:

$$\frac{y'}{x'} = \frac{y}{x} \tag{8}$$

Combinînd aceste relații cu ecuațiile (3), (4), se obține:

$$\frac{y''}{x''} = \frac{1}{1 - x} \cdot 1 - \frac{\frac{P_1}{H_2} \cdot x}{1 + x\left(\frac{P_1}{H_2} - 1\right)} = \frac{1}{1 + x\left(\frac{P_1}{H_2} - 1\right)} \tag{9}$$

$$\frac{y'}{x'} = \frac{1}{\frac{P_2}{H_1} + x\left(1 - \frac{P_2}{H_1}\right)}. \tag{10}$$

Aceste relații reprezintă curbele de echilibru azeotrop componenta 1, respectiv azeotrop — componenta

2 și pot fi aproximate unor drepte, după cum reiese din următoarele:

Pentru substanțe cu solubilitate foarte mică, valoarea minimă a lui x în expresia (9) este x'_s, deci $x > x'_s$, iar $x' \cong 1$. În acest caz expresia (9) ia forma:

$$y'' = \frac{H_2}{P_1} \cdot x'' \tag{11}$$

De asemenea, ținînd seamă de faptul că $P_2 : H_1$ în expresia (10) este foarte mic*, iar la limita solubilității $x = x''_s$, ecuația (10) trece în:

$$y' = \frac{1}{x''_s} \cdot x' \tag{12}$$

O altă modalitate de stabilire a pantelor curbelor de echilibru reiese din următoarele: din geometria figurii 2 rezultă pentru ramura *II* panta:

$$\frac{1 - y_a}{1 - x'_s} = \frac{1 - x_a}{1 - x'_s} \tag{13}$$

iar pentru ramura *I* panta:

$$\frac{y_a}{x''_s} = \frac{x_a}{x''_s} \tag{14}$$

Pe de altă parte, considerînd în expresia (3) $x = x'_s$, se obține:

$$y = y_a = x_a = \frac{\frac{P_1}{H_2} \cdot x'_s}{1 + x'_s\left(\frac{P_1}{H_2} - 1\right)}$$

Înlocuind în această expresie pe H_2 cu valoarea din ecuația (1) rezultă:

$$x_a = \left(1 + \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{1 - x''_s}{x'_s}\right)^{-1} \tag{15}$$**

Combinînd această expresie cu ecuațiile (13), (14) și (7), (8) se obțin relațiile:

$$\frac{y''}{x''} = \frac{1}{1 + x'_s\left(\frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{1 - x'_s}{1 - x''_s} - 1\right)} \tag{16}$$

și:

$$\frac{y'}{x'} = \frac{1}{x''_s\left(1 + \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{1 - x''_s}{x'_s}\right)} \tag{17}$$

Considerînd că $x'_s \cong 1$, ecuația (16) devine:

$$\frac{y''}{x''} = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{1 - x''_s}{1 - x'_s} = \frac{H_2}{P_1} \tag{18}$$

deoarece conform expresiei (1):

$$H_2 = P_2 \frac{1 - x''_s}{1 - x'_s}.$$

De asemenea, deoarece $x''_s \cong 0$, iar $x'_s \cong 1$, ecuația (17) devine:

$$\frac{y'}{x'} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} \cdot \frac{1}{x''_s} \tag{19}$$

Din aceste relații se observă că dacă solutul este componenta cu volatilitate mai mică decît dizolvantul, panta curbei de echilibru este cu atît mai mare cu cît presiunea de vapori P_2 a solutului este mai mare și cu cît solubilitatea solutului este mai mică (valoare mare a lui x'_s). Dacă solutul este componenta cu volatilitate mai mare, panta curbei de echilibru crește cu presiunea de vapori P_1 a solutului și cu scăderea solubilității acestuia (x''_s mic).

Ca o concluzie generală se desprinde faptul că separarea prin fracționare a acestor sisteme va fi cu atît mai avantajoasă (pantă mare a curbei de echilibru) cu cît volatilitatea solutului față de aceea a dizolvantului este mai mare și cu cît solubilitatea solutului este mai mică.

În ceea ce privește variația pantei curbelor de echilibru (ecuațiile 18 și 19) cu temperatura, din figura 1 se observă că acestea cresc cu scăderea temperaturii, deoarece atît x''_s cît și $(1 - x'_s)$ devin mai mici la temperaturi mai joase.

Deoarece în ambele cazuri produsul de la baza coloanei de fracționare va fi practic numai apă, temperatura de la baza coloanei va fi chiar temperatura de fierbere a apei la presiunea de lucru a coloanei. Dacă produsul din vîrful coloanei ar fi cel corespunzător azeotropului, temperatura în vîrf va fi aceea a punctului de fierbere a azeotropului. Cum însă — din motive economice — nu se urmărește obținerea cu produs de vîrf a compoziției azeotrope, ci numai a unei compoziții care la condensare separă în două straturi, temperatura din vîrful coloanei va fi de obicei cu numai cîteva grade sub temperatura de la baza coloanei***.

Corelarea parametrilor: % recuperat, numărul de echilibre, consumul de abur.

Sistemul cel mai simplu pentru fracționarea acestor amestecuri constă dintr-o coloană cu alimentare cu reflux (fig. 3).

---

* Pentru sistemul eter etilic-apă, la 60°C raportul $\frac{P_2}{H_1}$ = = 149,4/179 500 = 0,00083, deci neglijabil față de $x''_s \cong 0{,}01$.

** Această relație a fost aplicată la calculul compoziției azeotropilor benzen-apă, nitrobenzen-apă, anilină-apă, acetat de butil-apă, eter etilic-apă etc., obținînd în toate cazurile compoziții foarte apropiate de cele reale.

*** La multe sisteme în care apa este componenta mai volatilă (apă-nitrobenzen, apă-anilină, apă-acetat de butil etc.), temperatura de fierbere a azeotropului diferă numai cu cîteva grade de temperatura de fierbere a apei.
Trebuie menționat că în cazul cînd între temperatura de fierbere a componentei 2 și a azeotropului este o diferență apreciabilă, gradientul de temperatură al coloanei de fracționare va fi de asemenea apreciabil și, în consecință, raportul P_2/H_1 nu poate fi considerat constant. Se poate însă împărți coloana în mai multe secțiuni și calcula raportul P_2/H_1 pentru temperatura fiecărei secțiuni, sau se apreciază temperatura medie dintre vîrful și baza coloanei.

Notînd cu y''_{n-1} fracţia molară a azeotropului în vaporii V' care părăsesc echilibrul $n-1$, cu y''_n fracţia molară de azeotrop în fluxul de lichid R' care părăseşte echilibrul n şi cu x''_b fracţia molară de azeotrop în reziduul coloanei, bilanţul de material (azeotrop) furnizează:

$$R'x''_n = V'y''_{n-1} + (R'-V')x''_b$$

Omiţînd indicii şi rezolvînd în y se obţine:

$$y'' = \frac{R'}{V'}x'' - \frac{R'-V'}{V'}x''_b$$

Această ecuaţie reprezintă linia de operare şi — pentru extremele coloanei — ia forma:

$$y''_p = \frac{R'}{V'}x''_f - \frac{R'-V'}{V'}x''_b$$

în care y''_p şi x''_f sînt fracţiile molare de azeotrop în vaporii din vîrful coloanei (distilat) şi în alimentare.

În figura 4 sînt reprezentate curba de echilibru şi linia de operare în sistemul x'', y''. Ducînd verticala $x''-x''_f$, linia de operare în sistemul x'', y'' dusă prin punctul (x''_b, y''_b)* şi avînd panta $R':V'$ este intersectată în punctul M cu coordonatele x''_f, $x''_b + \frac{R'}{V'}(x''_f - y''_b)$. Problema determinării numărului de echilibre în funcţie de x''_f, x''_b, R'/V', H_2/P_1 se reduce la determinarea numărului de orizontale şi verticale duse între linia de operare şi curba de echilibru, pornind din punctul M pînă la punctul (x''_b, y''_b). Este uşor de demonstrat analitic că numărul n al acestor orizontale este dat de expresia:

$$n = \frac{\lg\left[x''_f \cdot x''_b\left(\frac{R'}{V'}-1\right)\Big/\left(\frac{H_2}{P_1}-\frac{R'}{V'}\right)\right] - \lg\left[x''_b\left(\frac{H_2}{P_1}-1\right)\Big/\left(\frac{H_2}{P_1}-\frac{R'}{V'}\right)\right]}{\lg\left(\frac{H_2}{P_1}\cdot\frac{V'}{R'}\right)} \quad (20)$$

Pentru calculul coloanei este avantajos a lua ca bază $R'=1$. În acest caz relaţia (11) devine:

$$n = \frac{\lg\left[\frac{x''_f}{x''_b}\left(\frac{H_2}{P_1}-\frac{1}{V'}\right)+\left(\frac{1}{V'}-1\right)\right] - \lg\left(\frac{H_2}{P_1}-1\right)}{\lg\left(\frac{H_2}{P_1}V'\right)}. \quad (21)$$

Dacă se notează cu r procente azeotrop recuperat (raportat la alimentare), rezultă dintr-un bilanţ de material pe azeotrop:

$$r = 100\left(1 - \frac{R'-V'}{R'}\cdot\frac{x''_b}{x''_f}\right), \text{ respectiv } \frac{x''_f}{x''_b} = \frac{1-V'}{1-0{,}01\,r} \quad (22)$$

Înlocuind în ecuaţia (21) se obţine final:

$$n = \frac{\lg\left[\frac{1-V'}{1-0{,}01\,r}\left(\frac{H_2}{P_1}-\frac{1}{V'}\right)+\frac{1}{V'}-1\right] - \lg\left(\frac{H_2}{P_1}-1\right)}{\lg\left(\frac{H_2}{P_1}V'\right)}. \quad (23)$$

Această relaţie permite calculul direct al numărului de echilibre (talere teoretice) pentru o recuperare dată în funcţie de H_2, P_1 şi V', adică de constanta Henry a solutului (componenta 2), de presiunea de vapori a dizolvantului (componenta 1) şi de gradul de vaporizare a alimentării (consumul de abur).

În cazul cînd solutul este mai volatil decît dizolvantul (solutul este componenta 1), se va înlocui în ecuaţia (23) panta curbei de echilibru $H_2:P_1$ prin $\frac{1}{x''_s}$, sau mai exact prin $\frac{P_1}{P_1+P_2}\cdot\frac{1}{x''_s}$, aşa cum reiese din ecuaţia (12), respectiv din ecuaţia (19).

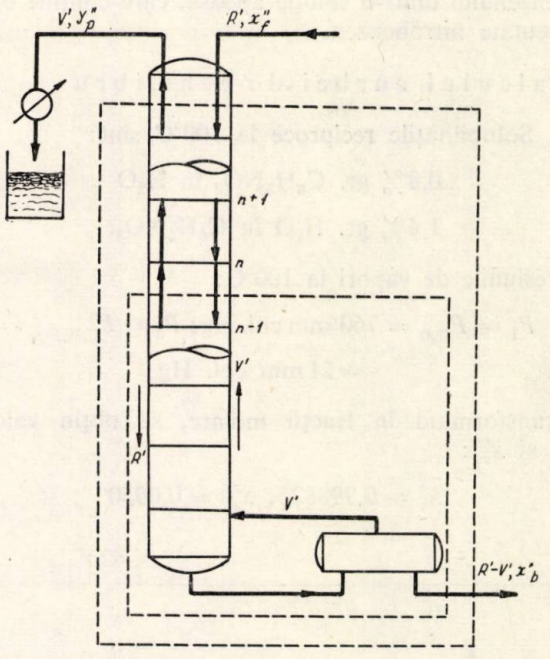


Fig. 3. Coloana de fracţionare azeotropă.

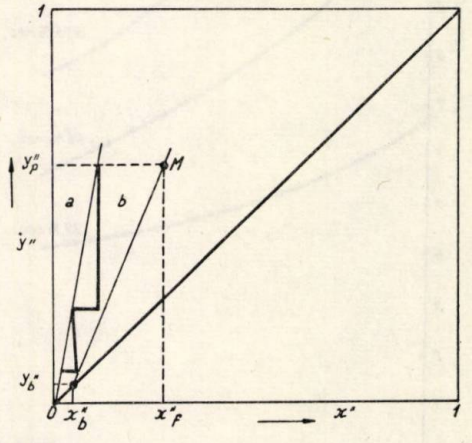


Fig. 4. Determinarea numărului de echilibre:
a — linia de operare cu panta $= \frac{R'}{V'}$; b — linia de echilibru cu panta: $\frac{P_2}{P_1}\cdot\frac{1-x''_s}{1-x'_s}$ sau $\frac{P_1}{P_1+P_2}\cdot\frac{1}{x''_s}$

* Din figura 4 reiese că $x''_b = y''_b$.

Exemplu. Se va considera cazul recuperării nitrobenzenului dintr-o soluție apoasă, care conține 0,2% greutate nitrobenzen.

Calculul curbei de echilibru

Solubilitățile reciproce la 100°C sînt:

0,8% gr. $C_6H_5NO_2$ în H_2O

1,4% gr. H_2O în $C_6H_5NO_2$.

Presiunile de vapori la 100°C:

$$P_1 = P_{H_2O} = 760 \text{ mm col. Hg}; \; P_2 = P_{C_6H_5NO_2} = 21 \text{ mm col. Hg}$$

Transformînd în fracții molare, se obțin valorile x'_s și x''_s:

$$x'_s = 0{,}998825; \; x''_s = 0{,}0950$$

Din relația (1):

$$H_2 = P_2 \frac{1 - x''_s}{1 - x'} = 21 \cdot \frac{0{,}905}{0{,}001175} = 16\,200$$

Din relația (7) se obține curba de echilibru:

$$y'' = \frac{H_2}{P_1} x'' = \frac{16\,200}{760} x'';$$

$$y'' = 21{,}2 \; x''$$

Calculul numărului de echilibre

Din ecuația (14) reiese că valoarea minimă a lui V' (vaporizarea minimă) este dată de condiția:

$$\frac{H_2}{P_1} V' = 1, \text{ cînd } n = \infty \; *$$

* Această relație este valabilă pentru valori foarte mici ale lui x''_b.

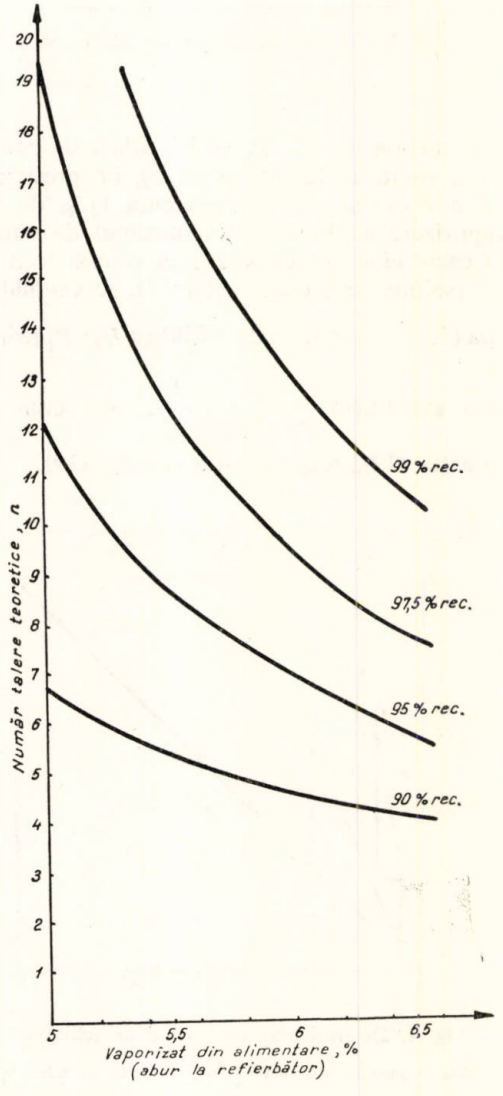


Fig. 5. $n = f(r, V')$ pentru separarea nitrobenzenului la presiunea atmosferică ($t = 100$°C).

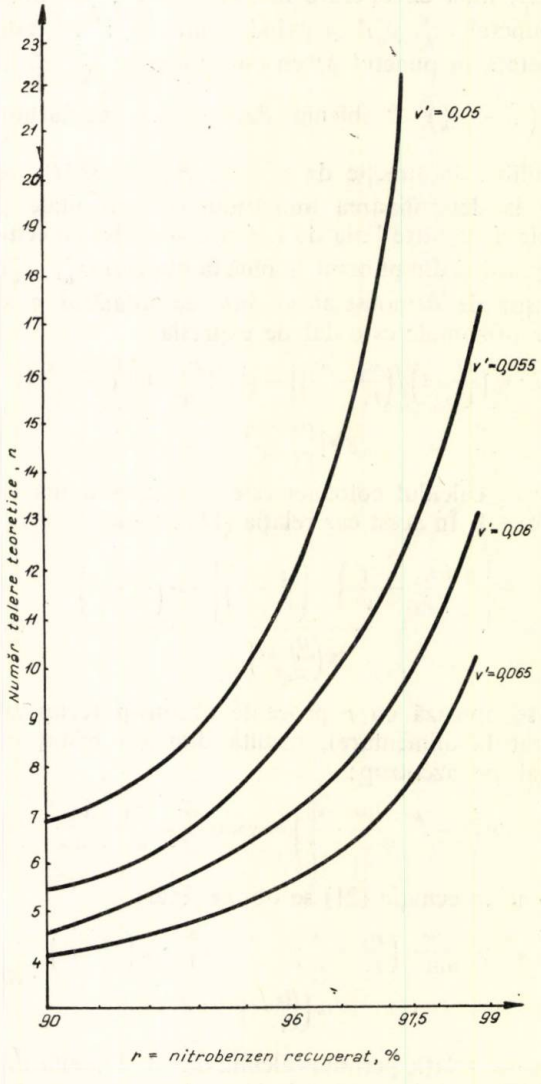


Fig. 6. $n = f(r, V')$ pentru separarea nitrobenzenului la presiunea atmosferică ($t = 100$°C).

Pentru un număr finit de talere:

$$\frac{H_2}{P_1} V' > 1,$$

deci:

$$V' > \frac{P_1}{H_2},$$

adică:

$$V' > \frac{1}{21{,}2}$$

Fie $V' = 0{,}05$, iar recuperarea (de azeotrop și deci și de nitrobenzen) de 90%.

Din relația (23) se obține:

$$n = \frac{\lg\left[\frac{1-0{,}05}{1-0{,}01\times 90}\left(21{,}2-\frac{1}{0{,}05}\right)+\left(\frac{1}{0{,}05}-1\right)\right]-\lg(21{,}2-1)}{\lg(21{,}2\times 0{,}05)} = 6{,}7$$

Funcția $n = f(r, V')$, calculată după cum s-a arătat, este redată în figurile 5 și 6 pentru $r = 90$, 95, 97,5, 99% și $V' = 0{,}05$, 0,055, 0,06, 0,065. Pe baza acestor curbe se pot stabili condițiile optime de proiectare a instalației în funcție de consumul căldurii V', investiții (înălțimea și diametrul coloanei) și gradul de recuperare a nitrobenzenului.

Partea experimentală

a) Deoarece este surprinzător faptul că se poate realiza — conform calculelor teoretice — o recuperare foarte înaintată a nitrobenzenului în condiții atît de avantajoase din punct de vedere tehnico-economic, după cum reiese din figura 5 sau figura 6 (număr mic de talere teoretice și consum mic de căldură), s-a urmărit verificarea relațiilor deduse pe o coloană de laborator adecvată.

În acest scop s-a folosit o coloană cu umplutură, echivalentă cu opt talere teoretice, funcționînd după schema redată în figura 3. Coloana s-a alimentat în mod continuu (pompă) cu o soluție de 0,2% nitrobenzen în apă, iar în blazul coloanei s-a menținut — printr-un sifon de evacuare — nivel constant. Pentru a se evita pierderi de căldură prin pereți și deci formare de reflux intern, coloana a fost introdusă într-un tub cu diametru mai mare, în spațiul inelar de aer menținîndu-se temperatura de 100°C cu ajutorul unor rezistențe reglabile. Soluția de nitrobenzen în apă a fost preîncălzită la 98—99°C și introdusă cu această temperatură în vîrful coloanei. În timpul operației, temperatura din vîrful și blazul coloanei a fost practic constantă, și anume 99,5—99,8°C, respectiv 101—101,5°C. Produsul de distilare din vîrful coloanei se separă în două faze: faza apoasă, saturată cu nitrobenzen, reprezentînd 5,3% din cantitatea alimentară, și faza uleioasă, reprezentînd 94% din nitrobenzenul conținut în alimentare.

După figura 5, la circa 8 t și la un consum de abur de circa 5,3%, recuperarea este de circa 94%. Rezultă că verificarea relațiilor deduse este satisfăcătoare.

b) După cum reiese din ecuațiile (1 și 11) și figura 1, fracționarea la temperaturi mai scăzute este mai avantajoasă datorită faptului că solubilitățile reciproce scad cu scăderea temperaturii (fig. 1), în timp ce raportul volatilităților (P_2: P_1) variază în general foarte puțin. Ca urmare, panta curbei de echilibru (ecuația 11) va avea o valoare mai mare la temperaturi mai scăzute. În figura 7 este redată funcția $n = f(r, V')$ pentru sistemul apă-*p*-nitrotoluen la temperatura medie a coloanei de 43°C (și deci la o presiune de lucru a coloanei de circa 55 mm col.Hg).

Folosind același sistem de fracționare ca mai sus, dar lucrînd la o presiune de 55 mm col. Hg, s-a obținut din ape conținînd 0,1% *p*-nitrotoluen o recuperare de circa 99% nitroderivat la un consum de abur de 4% raportat la cantitatea soluției alimentate. Și acest experiment confirmă prevederile teoretice, după cum rezultă din figura 7.

Reprezentarea grafică a relației generale (ecuația 23)

În figura 8 este redată funcția $n = f(k, V', r)$, în care k este panta curbei de echilibru a sistemului azeotrop-apă, iar V' și r au semnificațiile menționate.

După cum solutul este mai volatil decît apa sau mai puțin volatil, panta curbei de echilibru se calculează din expresia:

$$K = \frac{P_1}{P_1 + P_2} \cdot \frac{1}{x_s''},$$

respectiv:

$$K = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{1 - x_s''}{1 - x_s'}$$

Din ecuația (23) se observă că valoarea lui $n \to \infty$ cînd $\lg(KV') \to 0$, adică verticala $K = \frac{1}{V'}$ reprezintă o asimptotă, și ca atare poate servi la evaluarea lui V'_{min} pentru orice valoare a lui K.

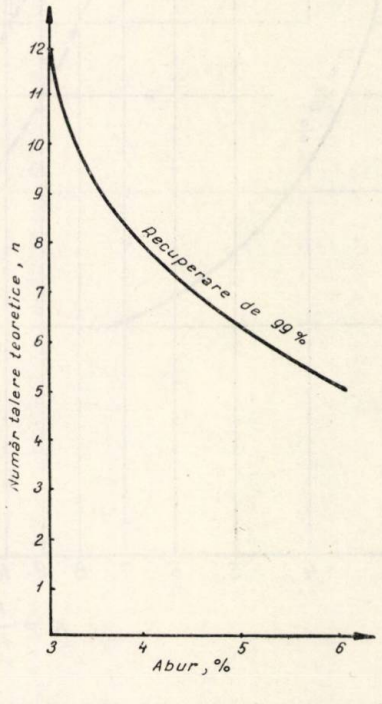


Fig. 7. $n = f(r, V')$ pentru separarea *p*-mononitrotoluenului la presiunea 55 mm col. Hg; temperatura medie în coloană 43°C.

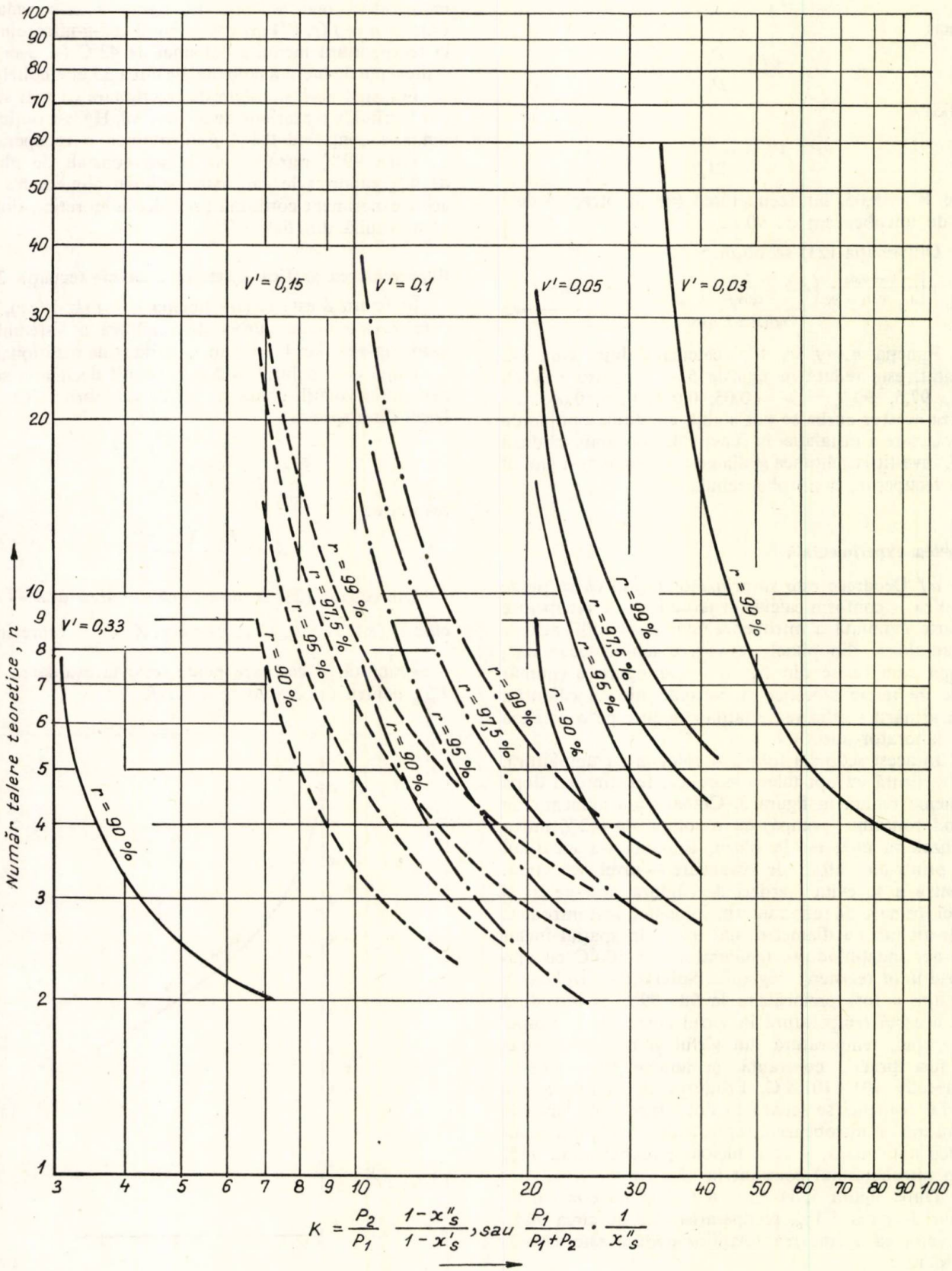


Fig. 8. Relaţia generală $n = f(K, V', r)$ (ec. 23).

Considerînd K drept variabilă şi V', r ca parametri, se redă — pe baza ecuaţiei (23) — funcţia $n = f(K, V', r)$ în figura 8, cu ajutorul căreia se poate evalua necesarul de echilibre teoretice al coloanei de fracţionare în funcţie de consumul de abur şi recuperarea dorită. Tot cu ajutorul figurii 8 se poate stabili dacă fracţionarea azeotropă este aplicabilă la recuperarea unei anumite substanţe din apa reziduală sau dacă este recomandabil a se aplica un alt proces de separare, după cum reiese din următorul exemplu:

m-Dinitrobenzenul are punctul normal de fierbere la 300°C, iar solubilitatea în apă la 100°C este de 0,3 g/100 g apă. La 100°C, presiunea de vapori a *m*-dinitrobenzenului este de circa 0,35 mm col. Hg. Considerînd că solubilitatea apei în *m*-dinitrobenzen este de acelaşi ordin ca a *m*-dinitrobenzenului în apă, panta curbei de echilibru se calculează din ecuaţia (18), în care:

$$P_2 = 0{,}35 \text{ mm col. Hg}$$

$$x'_s = \frac{\frac{0{,}3}{168}}{\frac{0{,}3}{168} + \frac{99{,}7}{18}} = 0{,}000324$$

$$P_1 = 760 \text{ mm col. Hg}$$

Admiţînd $1 - x''_s = x'_s = 0{,}999676$, se obţine panta:

$$\frac{P_2}{P_1}\,\frac{1 - x''_s}{1 - x'_s} = \frac{0{,}35}{760} \cdot \frac{0{,}999676}{0{,}000324} = 1{,}4$$

După cum reiese din figura 8, la o asemenea valoare a pantei, consumul de abur ar fi mult peste 33% din alimentare*. Situaţii similare se întîlnesc şi la alţi nitroderivaţi, ca α-nitroanilină, dinitroclorbenzen, dinitrotoluen etc., şi la multe alte substanţe organice cu puncte de fierbere ridicate şi solubilitate mică în apă. Dat fiind că în operaţiile de fabricare a acestor substanţe producţia de ape reziduale este considerabilă, fracţionarea azeotropă ar implica consumuri specifice mult prea mari. În asemenea situaţii se poate recurge la extracţia substanţei organice cu un dizolvant adecvat (benzen, tricloretilenă, clorbenzen etc.) stabilit experimental. Deoarece dizolvanţii au, în general, puncte de fierbere mult mai scăzute şi solubilitate redusă în apă, aplicarea extracţiei lichid-lichid, combinată cu fracţionarea azeotropă, în scopul recuperării dizolvantului, este deseori soluţia optimă a epurării recuperative a unor ape reziduale.

În figurile 9 şi 10 sînt redate schematic instalaţiile de epurare recuperativă lucrînd la presiunea atmosferică şi în vid, în curs de realizare într-unul dintre combinatele chimice din ţara noastră.

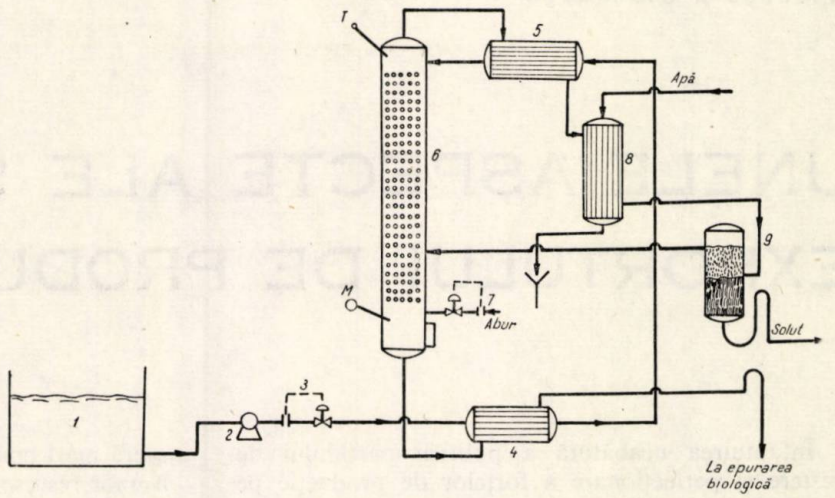


Fig. 9. Schema tehnologică a epurării recuperative a apelor reziduale care conţin nitroderivaţi volatili prin fracţionare azeotropă atmosferică:
1 — decantor; *2* — pompă; *3* — regulator debit; *4, 5* — schimbător căldură; *6* — coloană cu inele; *7* — regulator abur; *8* — răcitor; *9* — recuperator.

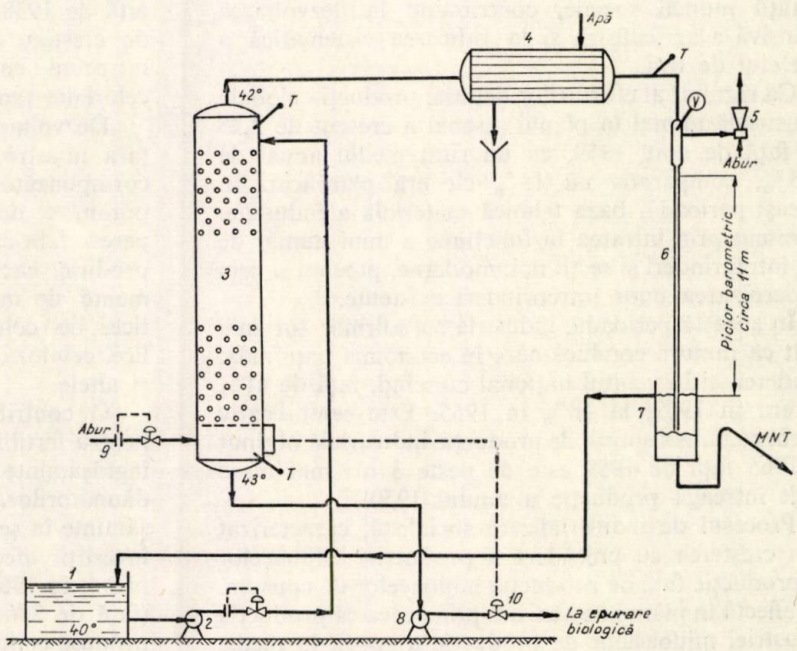


Fig. 10. Recuperarea prin fracţionare azeotropă în vid a mononitrotoluenului (MNT):
1 — decantor; *2* — pompă; *3* — coloană de fracţionare; *4* — condensator; *5* — ejector; *6* — picior barometric; *7* — separator de faze; *8* — pompă de evacuare; *9* — abur; *10* — regulator nivel.

* $V'_{min} = 1/1{,}4 = 0{,}71$.

Bibliografie

1. Perry, Y. W. În: Chem. Eng. Handbook, New York, Mac Graw Hill, 1950, p. 534.
2. Robu, I. V. Studii I, Bucureşti, Ed. tehnică, 1955, p. 43–48.

N. Murgu şi Gh. Murgu

UNELE ASPECTE ALE STRUCTURII EXPORTULUI DE PRODUSE CHIMICE

Înfăptuirea neabătută a politicii partidului de creştere şi perfecţionare a forţelor de producţie pe baza industrializării socialiste a ţării a accentuat locul preponderent al industriei în cadrul producţiei materiale, asigurînd dezvoltarea complexă, echilibrată şi în ritm susţinut a economiei, sporirea continuă a productivităţii muncii sociale, contribuind la dezvoltarea intensivă a agriculturii şi la ridicarea sistematică a nivelului de trai.

Ca rezultat al eforturilor depuse, producţia globală industrială numai în planul şesenal a crescut de 2,25 ori faţă de anul 1959, cu un ritm mediu anual de 14,5%, comparativ cu 13% cît era planificat. În aceeaşi perioadă, baza tehnică materială a industriei a crescut prin intrarea în funcţiune a unui număr de 502 întreprinderi şi secţii noi, moderne, precum şi prin modernizarea unor întreprinderi existente.

În această perioadă, industria s-a afirmat tot mai mult ca ramură conducătoare în economia naţională, ponderea ei în venitul naţional crescînd, faţă de 41% cît era în 1959, la 48% în 1965. Este semnificativ faptul că numai sporul de producţie industrială obţinut în 1965 faţă de 1959 este de peste 3 ori mai mare decît întreaga producţie a anului 1950.

Procesul de industrializare socialistă, caracterizat prin creşterea cu precădere a producţiei mijloacelor de producţie faţă de producţia mijloacelor de consum, se reflectă în planul de şase ani prin aceea că producţia industriei mijloacelor de producţie a sporit în medie pe an cu 15,7%, faţă de 14% cît a fost prevăzut, iar producţia industriei bunurilor de consum cu 12,3%, realizîndu-se nivelul prevăzut în Directive.

Contribuind la introducerea progresului tehnic, industria noastră constructoare de maşini a introdus în fabricaţie circa 2 000 noi tipuri de maşini, utilaje şi instalaţii moderne. În consecinţă, industria constructoare de maşini acoperă peste două treimi din necesarul de utilaje al economiei, iar în unele ramuri aproape în întregime.

În cadrul procesului de industrializare socialistă a ţării, un loc de importanţă deosebită îl ocupă industria chimică, ramură indispensabilă pentru dezvoltarea şi modernizarea economiei.

Necesitatea dezvoltării acestei ramuri este determinată de posibilităţile pe care ea le oferă lărgirii considerabile a bazei de materii prime a economiei, de contribuţia pe care o aduce la progresul tehnic şi de intensificarea proceselor de producţie în numeroase ramuri economice. În acelaşi timp, industria chimică oferă mari posibilităţi pentru valorificarea superioară a unor resurse naturale, care în trecut fie că nu erau folosite, fie că erau utilizate nesatisfăcător.

În 1965 producţia industriei chimice (inclusiv industria celulozei şi hîrtiei) a fost de 3,6 ori mai mare comparativ cu anul 1959 şi de 29 ori mai mare faţă de 1938. În planul şesenal, ritmul mediu anual de creştere a industriei chimice a fost de 23,8%, întrecînd cu mult ritmul de dezvoltare a tuturor celorlalte ramuri ale producţiei industriale.

Dezvoltarea într-un ritm susţinut a chimiei în ţara noastră, şi mai ales a ramurilor ei moderne, corespunzător cerinţelor progresului tehnic contemporan, a determinat în perioada şesenalului începerea fabricaţiei pe scară industrială a unor noi produse, ca: aluminiu, cauciuc sintetic, noi sortimente de materiale plastice, de fire şi fibre sintetice, de coloranţi bazici pentru fibre polinitrilacrilice, celuloză din paie şi din stuf, celofibră din stuf şi altele.

O contribuţie importantă are industria chimică pentru fertilizarea solului, prin mărirea producţiei de îngrăşăminte chimice şi produse pentru combaterea dăunătorilor. Pentru dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte în şesenal s-a repartizat 25% din volumul de investiţii afectat chimiei. Ca urmare, agricultura a primit în 1965 peste 1 200 000 t îngrăşăminte chimice (faţă de 286 000 t cît a primit în 1959) şi 150 000 t produse condiţionate pentru combaterea dăunătorilor din agricultură.

De asemenea s-a lărgit gama sortimentelor cu noi produse superioare, cu concentraţii ridicate. Ponderea îngrăşămintelor granulate, în totalul îngrăşămintelor chimice, a crescut de la 5% în 1960 la circa 94% în 1965.

Dezvoltarea industriei chimice asigură o gamă variată şi o producţie sporită de materii prime pentru industria uşoară. Mărirea producţiei de fire şi fibre sintetice în perioada şesenalului, de la 800 t în 1960 la 4 500 t în 1965, iar a celor artificiale la 26 900 t în 1965 faţă de 3 200 t în 1960, a îmbunătăţit substanţial proporţiile dintre nevoile industriei textile şi baza ei de materii prime.

Utilizarea tot mai complexă a materialelor plastice pentru diferite necesităţi ale economiei a făcut ca producţia acestora să se dezvolte rapid, ajungînd de la 6 565 t în 1959 la 75 497 t în 1965.

Au înregistrat creşteri importante şi alte producţii ale produselor chimice, ca: producţia de anvelope

autotractor, de coloranți, de medicamente, lacuri și vopsele etc.

Creșterea susținută a ritmului industriei chimice în planul șesenal a avut la bază un volum de peste 20 miliarde lei de investiții. Așa se explică intrarea în funcțiune a unui număr de 36 întreprinderi și 56 secții noi în această perioadă.

Creșterea vertiginoasă a producției industriei chimice a mărit ponderea acesteia în producția industrială totală de la 6,9% în 1959 la 11,5% în 1965, ocupînd împreună cu industria celulozei și hîrtiei locul al doilea în cadrul industriei grele, după industria construcțiilor de mașini.

Denumirea țărilor	Sodă calcinată	Locul	Sodă caustică	Locul	Carbid	Locul	Negru de fum	Locul	Coloranți organici	Locul
Republica Socialistă România	190 695	3	104 289	5	47 426	1	18 636	6	1 704	5
S.U.A.	248 000	1	219 000	1	5 000	5	124 300	1	6 700	2
Anglia	183 900	4	202 000	2	—		38 400	2	—	—
Franța	224 000	2	131 000	4	19 775	2	29 615	4	5 000	3
R. F. Germană	46 900	5	83 000	6	4 354	6	31 882	3	44 700	1
Italia	—		166 000	3	8 684	4	22 815	5	2 200	4
Japonia	28 500	6	52 000	7	17 500	3	8 950	7	560	6

Adîncirea procesului de diversificare a producției, lărgirea varietății produselor chimice, sporirea capacității uzinelor și combinatelor de a valorifica la un nivel superior resursele naturale de care dispunem și de a adapta producția la cerințele progresului tehnic contemporan au creat posibilitatea contribuției importante a industriei chimice la dezvoltarea comerțului exterior.

Volumul exportului de produse chimice românești a fost în 1965 de peste 19 ori mai mare decît în anul 1950, întrecînd cu mult exportul total de produse al țării noastre, ceea ce exprimă, de fapt, ritmurile mai rapide de dezvoltare a industriei chimice față de celelalte ramuri industriale.

Creșteri deosebite s-au obținut la produsele principale, ca:

	1950	1959	1965
— sodă calcinată	100	300	1 675
— sodă caustică	100	750	2 650
— carbid	100	420	1 070
— negru de fum	100	1 700	1 700
— acid sulfuric	100	200	380

Ritmul rapid de creștere a produselor și preparatelor farmaceutice reflectă o îmbunătățire însemnată a structurii exportului de chimicale. Medicamentele românești, inclusiv antibioticele, fabricate la nivelul exigențelor terapeuticii moderne, se vînd azi într-un număr tot mai mare de țări.

Comparînd creșterea exportului de produse ale industriei chimice în perioada șesenalului, rezultă că față de 1959, în 1965 a sporit de circa șase ori. Dacă, în 1959, din producția-marfă a industriei chimice s-a exportat numai 8,7%, în 1965 s-au destinat exportului 20%. De asemenea, în 1965, din producția-marfă a industriei chimice soda caustică și calcinată, carbidul, negrul de fum și coloranții organici s-au exportat în proporție de 45—50%. La aceste produse, România se numără printre primele țări în lume exportatoare*.

Un aspect important ce caracterizează industria chimică în această perioadă, favorizînd exportul de chimicale, este ridicarea calității produselor și lărgirea nomenclatorului acestuia, fapt pentru care, în cadrul produselor chimice exportate, al căror sortiment a ajuns în 1965 la circa 200, crește simțitor ponderea produselor valoroase, ca: fibre și fire sintetice, materiale plastice, detergenți, anvelope etc. În același timp a crescut numărul țărilor care cumpără produse chimice românești.

Creșterea și diversificarea exportului necesită o preocupare serioasă, care solicită îmbunătățirea continuă a formelor și metodelor de organizare a comerțului exterior, precum și o adaptare operativă a producției de produse chimice la cerințele pieții externe. În prezent, cînd apariția unor produse noi constituie o problemă cotidiană, schimburile comerciale pe piața externă depind nu numai de posibilitățile producției noastre de a livra la export, ci în mare măsură și de plasarea produselor pe piața externă. S-a constatat că, după cel de-al doilea război mondial, producția mondială de chimicale a crescut, fapt care îngreuiază găsirea cumpărătorilor, a piețelor de desfacere. De aceea se impune preocuparea cît mai intensă de continuare a diversificării producției, a ridicării calității produselor și a modului de prezentare cît mai îngrijită a acestora pe piața externă.

Un rol de seamă în creșterea și îmbunătățirea structurii comerțului exterior cu produse chimice îl are colaborarea tot mai strînsă între Ministerul Industriei Chimice, întreprinderile acestuia și comerțul exterior. În acest sens, o contribuție însemnată au adus-o unele măsuri de sporire a colaborării cu ministerele, organele centrale și comitetele executive ale sfaturilor populare pentru prospectarea piețelor externe și plasarea mărfurilor la export. Corespunzător acestor măsuri, se asigură o legătură mai directă între furnizorii de mărfuri și cumpărătorii externi.

Participarea furnizorilor la rezolvarea nemijlocită a problemelor de comerț exterior le dă posibilitatea să cunoască direct pretențiile cumpărătorilor, calitatea produselor de pe piața mondială, gradul de tehnicitate, precum și alte aspecte necesare în organizarea mai bună a producției, în executarea și finisarea produselor noastre pentru export.

În schimbarea structurii exportului de produse chimice, ca de altfel a întregului comerț exterior, se oglindește politica partidului nostru de a promova lărgirea relațiilor economice cu toate țările, pe baza principiilor respectării independenței și suveranității naționale, egalității în drepturi, avantajului reciproc și neamestecului în treburile interne.

* Datele sînt la nivelul anului 1964

S-a dezvoltat continuu comerțul cu țările socialiste. De asemenea s-a dezvoltat și comerțul cu țările slab dezvoltate și cu celelalte țări ale lumii.

Din analizele făcute reiese că în perioada 1950 — 1965 exportul nostru de produse chimice a crescut în Anglia de peste 3 ori, în Austria de circa 2 ori, în Olanda de peste 3 ori, în R.F.G. de peste 3 ori. De asemenea s-a dezvoltat comerțul de produse chimice și cu alte țări din Europa de vest, Japonia, America Latină.

Dezvoltarea exportului de produse chimice în tot mai multe țări constituie o preocupare permanentă a partidului și statului nostru.

La produsele chimice, cantitățile importate se micșorează continuu, sau chiar dispar, ca urmare a asigurării necesităților economiei din producție proprie. De exemplu, în timp ce în 1959 importul de îngrășăminte azotoase (N_2) era de 7 900 t, în 1965 necesarul a fost acoperit în întregime din producția indigenă; cauciucul sintetic de la 8 800 t s-a redus la 5 000 t; anvelopele, camerele automoto-tractor-avion, de la 146 800 garnituri la 51 000 garnituri etc.

Schimbările care au avut loc în structura comerțului exterior, prin creșterea ponderii produselor industriei chimice exportate — și în primul rînd, a celor cu un grad de prelucrare ridicat — au contribuit la creșterea rentabilității economice a schimburilor noastre comerciale externe.

Rentabilitatea produselor noastre pe piața externă are un rol însemnat în orientarea producției interne. Întreprinderile furnizoare, cunoscînd valorile naționale și valorile internaționale pentru produsele pe care le livrează la export, pot aprecia care produse au un consum de muncă mai redus, sau mai mare, față de nivelul productivității muncii pe plan internațional, pentru găsirea de metode necesare în vederea reducerii corespunzătoare a prețului de cost la produsele respective.

Reducerea prețului de cost la produsele pentru export se realizează pe aceleași căi ca și pentru producția ce se livrează pe piața internă. Este necesar, însă, de reținut că reducerea prețului de cost, mai ales pentru produsele destinate exportului, trebuie să se facă concomitent cu creșterea calității produselor.

Spre deosebire de reducerea prețului de cost pentru producția internă, la produsele pentru export în prețul de cost se includ și o serie de cheltuieli suplimentare, necesitatea de sortare sau finisare deosebită etc. Fără îndoială că aceste cheltuieli sînt necesare, dar uneori ele au o pondere relativ mare în valoarea mărfii, afectînd rentabilitatea. De asemenea, cheltuielile de ambalaj constituie tot un element al prețului de cost. Un ambalaj bun la o marfă îi dă o formă de prezentare superioară și asigură în același timp protecția mărfii, păstrînd calitatea inițială a acesteia. Mai sînt și alte cheltuieli care afectează prețul de cost, care însă, făcute în mod rațional, contribuie la rentabilitatea comerțului exterior.

Modificarea structurii exportului de produse chimice, în sensul creșterii ponderii acelora cu un grad de finisare mai ridicat, se reflectă în rentabilitatea acestuia.

Analizînd unele aspecte ale rentabilității exportului pe diferite perioade de timp, apare în evidență eficiența economică a produselor industriei noastre. Astfel, în 1965, prețul în lei-valută pe o tonă de produse chimice la export a crescut de 1,4 ori față de 1959, în timp ce prețul pe o tonă la import a scăzut. Astfel de schimbări au avut loc, de fapt, pe întregul comerț exterior, contribuind la îmbunătățirea raportului de schimb al produselor. De exemplu, în timp ce în 1938 se exportau 8—10 t mărfuri pentru 1 t de import, în 1950 se exportau 5 t, iar în 1965 numai 2 t de mărfuri.

În perioada 1966—1970 industria chimică se va dezvolta în continuare într-un ritm rapid, superior ritmului mediu anual al industriei, respectiv 19,7 față de 11,6%. În 1970 volumul producției industriei chimice va fi de 2,5 ori mai ridicat față de 1965.

Pentru principalele produse se prevăd următoarele creșteri:

	1966	1968	1970
Îngrășăminte minerale (100%), mii t.	595,2	760—790	1 300—1 328
Cauciuc sintetic, mii t.	41	50	60
Materiale plastice și rășini sintetice 100%, mii t.	95,5	125—128,4	220—241,4
Fibre și fire chimice, mii t.	36,9	57,0	75—83,5
Anvelope, mii buc.	1 505	1 670	2 150
Hîrtie, mii t.	287	392	450

Volumul investițiilor în industria chimică în perioada 1966—1970 depășește cu 50% volumul investițiilor din perioada 1960—1965.

Printre alte obiective importante se prevede construcția unui combinat de cauciuc stereospecific, care va reduce cu 20—30% consumul de cauciuc natural, o fabrică de hîrtie de ziar, lărgirea capacității de producție pentru îngrășăminte prin construirea de noi linii de producție la Combinatul chimic-Craiova și Turnu-Măgurele, va fi terminată construcția combinatelor chimice de la Pitești și Rîmnicu-Vîlcea, vor începe lucrările de construire a unui nou combinat de papetare, pe bază de lemn de foioase.

O importanță primordială se va acorda în cincinal dezvoltării petrochimiei, ramură cu mare eficiență economică în cadrul industriei chimice, căreia i se vor aloca peste 50% din volumul investițiilor în industria chimică.

Construirea de noi capacități de producție va influența modificarea structurii exportului și creșterea rentabilității acestuia.

Se apreciază că unele capacități de producție noi, care vor intra în funcțiune pînă la sfîrșitul cincinalului, pe baza programului de investiții, vor da produse chimice la export cu o rentabilitate sporită față de 1964.

În același timp, dezvoltarea și diversificarea producției în industria chimică își vor aduce contribuția la creșterea considerabilă a volumului total al schimburilor comerciale externe ale țării noastre.

H. Căldăraru, R. Octavian şi A. Wohl

ANALIZA SPECTROCHIMICĂ A BORULUI DIN TRICLORSILANUL DE ÎNALTĂ PURITATE

Borul constituie una dintre impurităţile cele mai dăunătoare pentru proprietăţile electrice ale semiconductoarelor de siliciu. Îndepărtarea lui din siliciu, prin tehnica topirii zonare, este extrem de dificilă, din cauza coeficientului de segregare foarte apropiat de unitate (0,9). Din această cauză se recurge de obicei la alte metode de îndepărtare a borului, dintre care metoda purificării triclorsilanului, produs intermediar în fabricarea siliciului pentru semiconductoare este foarte folosită. Cunoaşterea concentraţiei de bor în triclorsilan este foarte importantă, deoarece în fazele de lucru de la purificarea triclorsilanului şi pînă la obţinerea siliciului elementar din acesta pot avea loc variaţii esenţiale ale conţinutului de bor. În acest sens, determinarea borului în triclorsilan are importanţă atît la cercetarea metodelor de purificare, cît şi la controlul procesului de fabricaţie a siliciului pentru semiconductoare.

În literatura de specialitate nu există nici o metodă pentru dozarea borului în triclorsilan*. Pentru determinarea borului în tetraclorură de siliciu, compus oarecum asemănător cu triclorsilanul, există două metode, şi anume:

Pcelinţeva şi colaboratorii [2] propun o metodă de concentrare a borului în tetraclorura de siliciu bazată pe proprietatea trifenilclormetanului de a fo rmacu BCl_3 un complex insolubil $(C_6H_5)_3CCl.BCl_3$. $SiCl_4$ se separă de complexul format prin distilare, iar borul astfel complexat şi reţinut pe praf de cărbune spectral se determină spectrografic. Sensibilitatea metodei este de 4.10^{-7}%. O a doua metodă este cea propusă de Veleker şi Mehalchick [3], care constă în concentrarea borului printr-o hidroliză parţială cu acetonitril. Concentratul care conţine borul ce urmează a fi determinat este supus spectrografierii într-un arc de curent continuu, în curent de argon. Sensibilitatea metodei este de 8.10^{-8}%.

Triclorsilanul prezintă însă, faţă de tetraclorura de siliciu, o serie de proprietăţi (un punct de fierbere mai coborît, 31,5°C, şi legat de aceasta o hidroliză mai puternică în aer) care îl fac foarte dificil la manipulare. Aceasta a făcut ca abordarea metodei de analiză pentru $SiHCl_3$ să se facă cu totul altfel decît ar preconiza-o metodele existente pentru $SiCl_4$.

Pentru determinarea borului în $SiHCl_3$, s-a pus la punct o metodă care constă, în principiu, în următoarele: într-un volum măsurat de $SiHCl_3$ se realizează o hidroliză parţială; pe hidrolizatul fin dispersat (gel de acid silicic) în masa lichidului se obţine în timp adsorbţia H_3BO_3, rezultat la rîndul lui prin hidroliza BCl_3. Excesul de $SiHCl_3$ se îndepărtează în atmosferă inertă, obţinîndu-se un concentrat care a ocluzionat H_3BO_3. Acesta este adus în craterul unui electrod de cărbune spectral şi supus spectrografierii în arc de curent alternativ, într-un curent de argon ca atmosferă controlată. Sensibilitatea determinării borului este de 4.10^{-7}%.

Modul de lucru

60 g $SiHCl_3$ sînt aduse într-un vas de cuarţ de forma şi dimensiunile arătate în figura 1, care se închide cu un capişon de polietilenă. Vasul astfel închis se introduce într-un Dewar conţinînd acetonă şi zăpadă carbonică (amestec la temperatura de

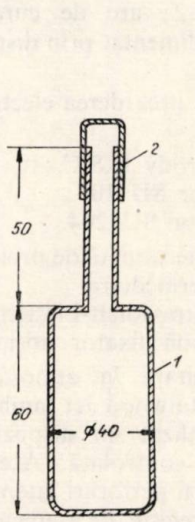


Fig. 1:
1 — vas de cuarţ; *2* — capişon de polietilenă.

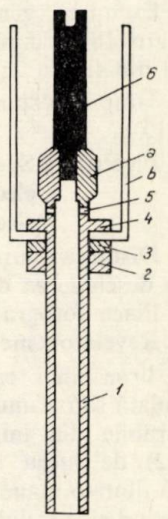


Fig. 2:
a — mandrină; *b* — tub de cuarţ; *1* — ţeavă cupru; *2* — piuliţă; *3* — şaibă; *4* — suport; *5* — orificiu pentru argon; *6* — electrod.

* Ulterior perioadei în care a fost pusă la punct metoda de mai sus a apărut o metodă pentru dozarea B în $SiHCl_3$ [1], bazată pe complexarea borului cu trifenilclormetan.

−60°C); se lasă să stea pînă ia temperatura amestecului de răcire, se scoate capişonul şi se picură sub agitare 13—15 picături soluţie de apă în acetonitril (12 ml apă deionizată la 100 ml soluţie). După aceasta vasul se închide din nou, se agită timp de 10 min. şi se fixează în interiorul Dewarului, deasupra amestecului de răcire, astfel încît, în decurs de 16 ore, temperatura din vasul de hidroliză să fie cuprinsă între −5 şi 0°C. În acest timp au loc formarea gelului dispers de acid silicic şi adsorbţia H_3BO_3 format pe acesta. După 16 ore se transvazează întreg conţinutul vasului de hidroliză într-o capsulă de platină cîntărită; aceasta se aduce într-un exicator de vid, prevăzut cu un sistem controlat de încălzire. Excesul de $SiHCl_3$ nehidrolizat se îndepărtează, trecîndu-se prin exicator un curent continuu de N_2 uscat. După constatarea eliminării totale a $SiHCl_3$, se ridică temperatura exicatorului pînă la 150°C, temperatură la care capsula de platină este lăsată să stea o oră (în tot acest timp se lasă să treacă în continuare curent de N_2). Capsula cu silicea înglobînd H_3BO_3 este adusă apoi într-un cuptor la 500°C (pentru îndepărtarea urmelor de HCl şi H_2O) şi lăsată o oră; după răcire capsula se cîntăreşte. Concentratul se trece într-un mojar, iar capsula se recîntăreşte pentru a verifica transferul integral. Concentratul se mojarează bine împreună cu pulbere de teflon (1 : 1 în greutate), pînă cînd se obţine o peliculă fină care a înglobat tot reziduul; aceasta se aduce în craterul unui electrod de cărbune spectral fără bor, cu dimensiunile: lungimea electrodului 25 mm, diametrul electrodului 5 mm, adîncimea craterului 4 mm, diametrul craterului 4 mm, pînă la umplerea lui totală. Electrozii cu probele astfel pregătite, precum şi cei cu etaloanele se expun pe aceeaşi placă spectrală, condiţiile spectrografice fiind următoarele:

— Spectrograf: spectrograful cu reţea PGS-2; sistemul de trei lentile condensoare, diafragma lentilei intermediare 3,2; domeniul de lucru 2 300—3 500 Å.

— Lăţimea fantei: 17 μ.

— Excitare: generatorul DG-2; arc de curent alternativ 18 A; curent de argon alimentat prin dispozitivul din figura 2; debit 500 l/h.

— Timp de expunere: 90 s, cu prearderea electrozilor 15 s.

— Electrozi: Spektràlne Electròdy R.S.C.;
electrodul inferior SU 103;
electrodul superior SU 204.

— Distanţa dintre electrozi: determinată de proiecţia pe deschiderea diafragmei intermediare.

— Placa fotografică: Agfa Ultraviolett-Platten.

— Revelator: metol-hidrochinonă; fixator: normal.

În lipsa unei camere de excitare în atmosferă controlată sau a unui dispozitiv Stalwood Jet (ambele procurabile din import), s-a realizat un dispozitiv (fig. 2) de lucru în atmosferă controlată. Acesta constă dintr-o mandrină *a* cu patru perforări laterale, care prind electrodul inferior şi care este, de asemenea, înconjurată de tubul de cuarţ *b*. Prin cele patru perforări, gazul pătrunde în jurul electrodului inferior, formînd cu ajutorul tubului de cuarţ un manşon care protejează arcul de atmosfera înconjurătoare. Electrodul inferior este astfel ajustat încît să pătrundă 1 mm deasupra jetului de argon.

Prepararea etaloanelor

S-a obţinut o gamă de şase etaloane cu un conţinut cuprins între 10^{-1} şi $4 \cdot 10^{-4}$% bor pe SiO_2. Acestea s-au preparat adăugîndu-se volume cu conţinut cunoscut de H_3BO_3 peste cantităţi cîntărite de SiO_2, pentru a atinge concentraţiile dorite. Etaloanele uscate, calcinate la 500°C şi bine mojarate, se păstrează în fiole de cuarţ într-un exicator. La adăugarea soluţiilor de H_3BO_3 trebuie luată precauţia ca lichidul să umecteze toată masa de SiO_2 şi de asemenea să nu ajungă pe pereţii vasului (aceasta pentru a nu avea diminuări în conţinutul de bor). Bioxidul de siliciu, lipsit de bor, folosit la prepararea etaloanelor, s-a obţinut în felul următor: într-un volum mare de apă deionizată, răcită cu gheaţă, se adaugă sub agitare $SiHCl_3$ distilat. Prin decantarea apei se separă gelul de acid silicic format; acesta se spală bine cu apă, deionizată prin decantări succesive. Se calcinează la 500°C şi se mojarează bine. Se obţine o pulbere fină de SiO_2, a cărei probă oarbă, spectrografiată în aceleaşi condiţii ca şi probele de analizat, nu indică prezenţa borului.

Determinarea rezultatelor

Placa fotografică care conţine etaloanele în dublu şi probele de analizat este supusă măsurătorilor fotometrice, cu ajutorul microfotometrului rapid Zeiss model II. Curba de lucru s-a trasat, folosindu-se linia borului cu $\lambda = 2\,497{,}733$ Å, în coordonatele $\lg I - \lg C$, făcîndu-se corecţiile de fond. Fondul este datorat în principal nu radiaţiei continue, ci prezenţei benzilor moleculare slabe de SiO (dispozitivul de atmosferă controlată folosit nefiind închis, argonul nu poate depresa complet aceste benzi). Pentru trasarea curbelor de lucru în coordonatele menţionate, s-a trasat în prealabil curba caracteristică a plăcii fotografice în domeniul lungimii de undă ce interesează.

Concentraţia procentuală a borului în proba de $SiHCl_3$ se găseşte divizînd rezultatul extras din curbele de lucru la factorul de concentrare.

$$\text{Factorul de concentrare} = \frac{\text{greutatea } SiHCl_3 \text{ luat în lucru, (60 g)}}{\text{greutatea finală a concentratului din capsulă înainte de transfer, (g)}}$$

Deci, dacă se respectă condiţiile de lucru amintite, se obţine un concentrat în greutate de ~ 60 mg, rezultînd practic un factor de concentrare de 1 000, ceea ce se traduce printr-o limită de detecţie de $4 \cdot 10^{-7}$% B.

Precizia metodei

Pentru a stabili precizia metodei s-a preparat o soluţie cu un conţinut cunoscut de BCl_3* în $SiHCl_3$. Aceasta s-a realizat astfel: într-un volum cunoscut de $SiHCl_3$ bidistilat şi răcit s-a introdus un volum măsurat de BCl_3 obţinîndu-se o soluţie cu 0,10% B. Controlul titrului soluţiei s-a făcut prin spectrografierea directă a SiO_2 obţinut din aceasta, prin hidroliză totală, condiţiile spectrografice fiind cele menţionate

* BCl_3 s-a sintetizat prin metoda [4].

la modul de lucru. Din această soluție de bază, prin diluări succesive cu $SiHCl_3$ s-a obținut o soluție cu un conținut de $6 \cdot 10^{-7}$ % B. Proba oarbă efectuată pe $SiHCl_3$ bidistilat, folosit atît la prepararea soluției de bază cît și la diluările succesive, nu a indicat prezența borului peste limita de detecție a metodei ($4 \cdot 10^{-7}$ %). Încercările efectuate la acest nivel de concentrație pe un număr de cinci probe sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

B % adăugat	B % găsit
$6 \cdot 10^{-7}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$5{,}7 \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$5{,}1 \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$

Eroarea relativă calculată pe aceste determinări cu formula:

$$S\% = \frac{100}{M}\sqrt{\frac{\Sigma v_i^2}{n-1}},$$

unde:

M este concentrația medie, %;
v_i — diferența determinării de la medie;
n — numărul determinărilor, este de 15%.

Discuții

Metoda expusă de determinare a borului în $SiHCl_3$ este rezultatul unor încercări multiple care au avut ca scop stabilirea condițiilor optime de lucru. În cele ce urmează se vor expune unele din aceste încercări, precum și motivarea condițiilor de lucru alese.

Alegerea unei metode de concentrare prin hidroliză parțială s-a făcut plecînd de la ideea folosirii unor reactivi feriți de pericolul contaminării cu bor. Atît acetonitrilul cît și apa deionizată, unicii reactivi folosiți, prezintă acest avantaj. S-a folosit un mediu dispersant (acetonitrilul) pentru cantitatea foarte mică de apă, pentru a putea realiza un contact intim și complet dintre apă și masa triclorsilanului, deci pentru a putea realiza o hidroliză completă a BCl_3. De asemenea, faptul că hidroliza $SiHCl_3$ este puternic exotermă, ceea ce duce la o reacție violentă, în care practic nu are loc hidroliza BCl_3 explică întrutotul necesitatea dispersării agentului de hidroliză într-o cantitate mare de dizolvant.

Pe lîngă aceasta, este bine cunoscut faptul că [5] acetonitrilul dă cu BCl_3 un produs de adiție stabil, care sublimă, fără să se descompună, la +85°C în vid. Este deci foarte probabil că prezența acetonitrilului să aibă un dublu efect: dispersarea apei și complexarea borului, ambele efecte tinzînd la concentrarea borului în produsul de hidroliză parțială.

Pentru a micșora efectul exoterm al reacției, s-a suprapus efectului dispersant al dizolvantului coborîrea temperaturii $SiHCl_3$ pînă la −60°C, cînd reacția de hidroliză are loc foarte lent. Ridicarea temperaturii pînă la −5 . . . 0°C are ca scop creșterea gradului de hidroliză a BCl_3 (s-a constatat practic că menținerea temperaturii la −60°C, în decursul celor 16 ore, indică o hidroliză incompletă a BCl_3, deci pierderea unor cantități analizabile de bor).

O altă problemă dificilă rezolvată a fost problema arderii într-o atmosferă controlată. Se știe că prezența benzilor moleculare de SiO, care apar la arderea probelor în atmosferă, este foarte supărătoare pentru determinările fotometrice, făcîndu-le uneori imposibile la conținuturi mici de bor. Aceasta duce de asemenea și la scăderea apreciabilă a sensibilității metodei.

Pentru a elimina acest neajuns s-a încercat introducerea atmosferei controlate (argonul) în diferite moduri și cu diferite debite. Astfel, inițial, argonul s-a introdus în arc printr-un orificiu longitudinal, obturat de-a lungul electrodului superior; acest orificiu a avut diametrul variabil, și anume 0,7; 1; 1,5; 2 mm. Pe fiecare din aceste diametre s-au încercat debite cuprinse între 200 și 800 l/h. Aceste încercări au arătat pentru unele dintre condițiile folosite o depresare a benzilor de SiO, însă nu suficientă pentru necesitățile fotometrice. De aceea s-a realizat dispozitivul de introducere a argonului pe care s-au făcut încercări de debite cuprinse între 200 și 800 l/h și care pentru un debit de 500 l/h indică o depresare aproape totală a benzilor de SiO (fig. 3 arată acest lucru, *a*, în comparație cu spectrul obținut în atmosferă, *b*).

Pentru găsirea unui bufer corespunzător s-a încercat o serie de adaosuri, printre care: ClNa, FNa, teflon. Dintre acestea, teflonul produce o intensificare mai evidentă a liniei borului (probabil prin prezența fluorului din componența sa, care dă cu borul în arc un compus volatil) producînd și o regularizare a descărcării arcului.

De asemenea trebuie menționate precauțiile ce urmează a fi luate în timpul hidrolizei și al manipulărilor ulterioare, cît și în ceea ce privește uscarea vaselor, pentru a evita o hidroliză suplimentară nedorită, care ar diminua factorul de concentrare.

Concluzii

Pentru aprecierea utilității metodei expuse, la controlul producției de siliciu pentru semiconductoare, este interesant să se indice corespondențele dintre nivelurile concentrației de bor și rezistivitatea siliciului monocristalin de tip *p* purificat total de fosfor (și alte elemente) prin topire zonară. Aceste corespondențe, în domeniul concentrațiilor de bor apropiate de limita de detecție a metodei, sînt următoarele:

10^{-6}% B → 50 Ω·cm
$5 \cdot 10^{-7}$% B → 200 Ω·cm
10^{-7}% B → 500 Ω·cm

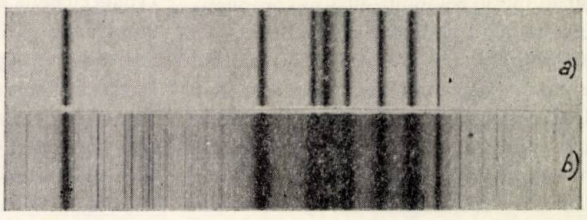


Fig. 3.

Determinarea borului în $SiHCl_3$ purificat în laboratoarele ICECHIM nu a putut pune în evidenţă borul peste limita de detecţie a metodei (4.10^{-7} %). Siliciul de tip *p* obţinut prin descompunerea cu H_2 a acestui $SiHCl_3$, şi purificat de fosfor prin zonare, s-a găsit a avea rezistivitatea între 250 şi 1 000 Ωcm^2. Rezultatele măsurătorilor de rezistivitate pot fi deci considerate a fi în concordanţă cu determinările spectrografice, în sensul că ele corespund unui nivel al concentraţiei de bor inferior limitei de detecţie a metodei. Se deduce, totodată, că în cursul operaţiilor de obţinere a Si monocristalin din $SiHCl_3$ nu a avut loc o impurificare sensibilă cu bor.

Pe baza considerentelor menţionate se poate afirma că metoda descrisă permite un control sigur al conţinutului de bor în $SiHCl_3$, necesar obţinerii Si de pînă la 250 Ωcm^2.

Bibliografie

1. Kawasaki, K. şi Higo, M. În: Anal. Chim. Acta, 33, nr. 5, 1965, p. 497.
2. Pcelinţeva, A. F., Rakov, N. A. şi Sliusareva, L. P. În: Zavod. Lab., 28, 1962, p. 677.
3. Veleker, T. J. şi Mehalchik, E J. În: Anal. Chem., 33, nr. 6, 1961, p. 767.
4. Audrieth, L. F. Inorganic Synteses, III, p. 27.
5. Pascal, P. Nouveau Traité de Chimie Minérale, VI, p. 113.

Ştiri din întreprinderi

La Combinatul chimic-Borzeşti a fost construită o instalaţie de acid monocloracetic. Noua instalaţie, realizată după proiecte întocmite în ţara noastră, este înzestrată cu utilaje moderne, conducerea şi supravegherea procesului tehnologic fiind aproape în întregime automatizate. Materia primă folosită aici este tricloretilena şi acidul sulfuric.

Acidul monocloracetic se utilizează ca intermediar la fabricarea ierbicidului 2,4-D, precum şi în industria textilă.

★

Fabricile «Colorom»-Codlea şi «Getica»-Bucureşti realizează în prezent aproape 330 de diferiţi coloranţi, 30% din producţia acestora fiind destinată exportului.

Modernizarea fabricii «Colorom» a făcut ca producţia realizată în întregul an 1948 să se obţină în numai şapte zile. Printre noile produse obţinute aici se numără colorantul negru acid cromatabil N, cu care sînt vopsite blănurile tip lupon din fire de relon. În fabrică s-a pus la punct procedeul de obţinere a coloranţilor pentru vopsirea semilînii şi a pieilor pentru încălţăminte; s-au obţinut primii coloranţi organici folosiţi pe scară largă la producţia vopselelor pentru maşini şi a cernelurilor tipografice.

La fabrica «Getica» a fost completat sortimentul coloranţilor de sulf cu albastru de sulf F.B.L. şi cu verde de sulf B. Ei pot fi utilizaţi cu succes la vopsirea, foarte durabilă, a stofelor de mobilă, cămăşilor, hainelor de protecţie etc. Tot aici a fost realizat şi colorantul Azosare A, folosit la obţinerea unor nuanţe rezistente de albastru marin la imprimeurile de bumbac. În cursul acestui an, la «Getica» şi «Colorom» vor fi date în folosinţă două secţii noi, în care se vor realiza alte sortimente de coloranţi.

★

La Uzina de aluminiu-Slatina au început lucrările de dezvoltare a capacităţilor de producţie. Secţiilor de electroliză li se vor adăuga o nouă hală, în care se va produce, conform prevederilor din proiect, 25 000 t aluminiu.

O dată cu noua hală de electroliză a început construcţia şi la celelalte obiective care vor deservi: cuptorul de coacere anozi şi secţia redresoarelor de siliciu.

Planul de dezvoltare al uzinei de aluminiu mai prevede şi extinderea actualei turnătorii cu încă trei cuptoare, dintre care unul electric, două noi silozuri de alumină, o secţie de compresoare şi alte construcţii.

★

La întreprinderea chimică «Sinteza» din Oradea a început fabricarea pe scară industrială a unui nou produs: bromură de metil. Acesta este al cincilea produs nou asimilat în acest an la fabrica amintită. Realizat aici, pentru prima dată în ţară, noul produs este un insecticid cu caracteristici superioare produsului similar importat pînă acum. Se utilizează la dezinfectarea magaziilor de cereale şi a morilor, în combaterea insectelor şi ciupercilor dăunătoare cerealelor depozitate.

★

Un obiectiv important prevăzut în planul de investiţii al Uzinelor de produse sodice-Ocna Mureş este mărirea capacităţii instalaţiei de fabricare a bicarbonatului de sodiu alimentar şi farmaceutic. Noua instalaţie, care se află în construcţie, va avea o capacitate mărită, o tehnologie modernă, asigurînd o calitate superioară a produselor. Bicarbonatul de sodiu alimentar va avea un conţinut scăzut de fier, iar cel farmaceutic o greutate volumetrică de 0,6—0,8 g/cm^3, faţă de 1,2 g cît are în prezent.

Lucrarea, al cărei proiect a fost elaborat în uzină, se va realiza cu o cheltuială specifică de numai 342 lei/t, fapt care îi va asigura o eficienţă economică ridicată, deoarece preţul de cost pentru o tonă de bicromat de sodiu alimentar va scădea simţitor.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII CAUCIUCURILOR butadienstirenice, precum şi a celor polibutadienice cu adaos de ulei a constituit obiectul unor cercetări intense în Uniunea Sovietică la Uzina de cauciuc sintetic de la Voronej.

În urma experimentărilor efectuate a rezultat că introducerea uleiului în cauciuc în faza de soluţie imprimă obiectelor vulcanizate proprietăţi mecanice şi o rezistenţă la abraziune superioară, aşa încît adaosul de ulei se face în timpul fazei de amestecare a latexului.

De asemenea, în cadrul aceleiaşi uzine s-a studiat efectul diferiţilor acizi, folosiţi drept emulgatori în fabricarea cauciucului butadienstirenic, asupra rezistenţei la căldură şi la oxidare a vulcanizatelor. Pe linia îmbunătăţirii procesului de vulcanizare a cauciucului butadienstirenic, cercetătorii Institutului de chimie tehnologică Lomonosov au ajuns la concluzia că oxidul de cadmiu este unul dintre cei mai buni iniţiatori de vulcanizare în comparaţie cu oxidul de zinc, oxidul de cadmiu imprimînd vulcanizatelor proprietăţi superioare atît mecanice cît şi termice.

★

OBŢINEREA FENOLILOR prin oxidarea directă a hidrocarburilor la presiuni şi temperaturi ridicate în prezenţă de catalizatori ca oxizi de argint, de cupru sau de fier constituie o metodă utilizată în Uniunea Sovietică. Recent a fost publicat un brevet privind mărirea randamentului de fenol printr-un procedeu de oxidare directă în mediu de acid benzoic sau de alţi acizi carboxilici, apa rezultată din reacţie fiind evacuată continuu printr-o distilare azeotropică pentru obţinerea fenolului. Temperatura de lucru prin acest procedeu este de 230—260°C, iar presiunea de lucru 90—100 at.

★

MONO- ŞI DIMETILFORMAMIDA sînt cei mai indicaţi dizolvanţi pentru extracţia hidrocarburilor aromatice din produsele petroliere. Această concluzie a rezultat în urma cercetărilor efectuate de către Institutul de cercetări petroliere de la Groznîi. Din experienţele efectuate a rezultat că metilformamidele în soluţie apoasă au o selectivitate superioară di- şi trietilenglicolului în condiţii normale de temperatură. Selectivitatea formamidelor poate fi încă îmbunătăţită prin creşterea proporţiei de apă în soluţie, însă diluarea are ca efect scăderea capacităţii de dizolvare.

★

SEPARAREA ŞI PURIFICAREA ETILENEI dintr-un amestec de gaze rezultat dintr-un proces de cracare termică şi care conţine acetilenă, etilenă, metan, hidrogen, oxid şi bioxid de carbon se realizează conform unui nou procedeu japonez prin adiţie de acid fluorhidric urmată de separarea fluorurii de etil şi cracarea termică a acesteia la etilenă şi acid fluorhidric care se recirculă. Avantajul acestui procedeu constă în obţinerea unei etilene de înaltă puritate în condiţii avantajoase. Reacţia de formare a fluorurii de etil decurge la temperaturi cuprinse între —30 şi +150°C şi la presiuni de pînă la 30 at. Pentru a asigura prezenţa unui exces de acid fluorhidric în timpul reacţiei de adiţie a acestuia la etilenă, reacţia dintre cei doi reactanţi în fază gazoasă decurge în prezenţa acidului fluorhidric lichid. Descompunerea termică a fluorurii de etil are loc la temperaturi între 150 şi 800°C.

★

OBŢINEREA *L*-LIZINEI printr-un procedeu cît mai economic constituie o preocupare principală pentru cercetătorii din mai multe ţări, care se ocupă de realizarea aminoacizilor esenţiali necesari hranei. În Olanda, firma D.S.M. a anunţat încă de acum cinci ani că a realizat la nivel de instalaţie-pilot un procedeu de sinteză pentru obţinerea *L*-lizinei fără să dea vreo altă indicaţie decît că se porneşte de la caprolactamă. Pe parcurs au apărut o serie de detalii care duc la concluzia că obţinerea *L*-lizinei implică următoarele cinci faze:

— fosgenarea caprolactamei, proces în care oxigenul grupei carbonilice este înlocuit cu un atom de clor şi cu formarea unei duble legături în nucleu. În timpul fosgenării are loc o substituţie a unui hidrogen din grupa aminică cu COCl;

— în faza a doua, caprolactama fosgenată este supusă unui proces de nitrare cu un amestec sulfonitric. În afara introducerii unei grupe nitro, în acest proces are loc şi o hidroliză prin care clorul introdus la faza anterioară este înlocuit de o grupă hidroxil, iar grupa COCl este înlocuită de hidrogen. Întrucît forma enolică rezultată este mai puţin stabilă decît forma ceto, produsul final este α-nitrocaprolactama;

— faza următoare constă în reducerea grupei nitro la amină, obţinîndu-se α-aminocaprolactamă. Deşi la această fază nu sînt publicate indicaţii, se apreciază că se realizează printr-o hidrogenare obişnuită cu nichel Raney. Întocmai ca şi nitrocaprolactama, aminocaprolactama rezultă sub forma unui amestec al celor doi izomeri activi;

— faza a patra constă din separarea *L*-aminocaprolactamei din amestecul celor doi izomeri printr-un procedeu de cristalizare fracţionată. Izomerul D este supus racemizării. La această fază se pare că apar unele dificultăţi în soluţie alcalină, deoarece aminolactama are un hidrogen legat la un carbon adiacent grupei carbonil, care favorizează tautomerismul cetoenolic;

— faza a cincia constă în hidroliza *L*-aminocaprolactamei la *L*-lizină.

★

DERIVAŢII ORGANOSTANICI avînd proprietăţi biocide şi-au găsit interesante utilizări ca insecticide şi fungicide. Aplicaţii practice s-au găsit pentru acetatul de trifenilstaniu, hidroxidul de trifenilstaniu şi oxidul de *bis* (tri-*n*-butil) staniu. Aceste produse se utilizează ca fungicide în lacuri şi vopsele, în protecţia frînghiilor din Manila sau Sisal, în protecţia încălţămintei de piele şi a ţesăturilor textile, pentru a împiedica mucegăirea acestora, în industria hîrtiei şi celulozei, precum şi în industria lemnului.

Ca bactericide şi biostatice derivaţii organostanici enumeraţi sînt utilizaţi în spitale pentru a reduce riscurile de infectare cu stafilococi rezistenţi la antibiotice, pentru impregnarea ciorapilor şi a rufăriei, în vederea reducerii mirosului determinat de bacterii, precum şi ca dezinfectant şi bactericid la seminţe.

De asemenea, aceste produse se folosesc ca antihelmintice împotriva viermilor la păsări. Ca ierbicid se propune utilizarea clorurii de trivinilstaniu. Derivaţii organostanici sînt utilizaţi şi în construcţiile navale ca adaos în vopsele. În lupta contra rozătoarelor, se recomandă folosirea de ambalaje impregnate cu clorură de tributilstaniu.

★

OBŢINEREA UNOR CANTITĂŢI DIN CE ÎN CE MAI MARI DE PARAXILEN din aceleaşi cantităţi de xileni bruţi a devenit posibilă prin elaborarea unei noi

tehnici de cristalizare pentru separarea paraxilenului din amestecul meta-para şi din izomerizarea metaxilenului în para prin procedeul octafining. Acest din urmă procedeu duce la un amestec de xileni bogat în izomerul para, care după separare este reintrodus la izomerizare. În acest mod, întreaga cantitate de fracţiune C_8 rezultată în cursul aromatizării este transformată practic în paraxilen. Cerinţele crescînde de paraxilen sînt determinate de creşterea producţiei de fibre poliesterice şi de răşini poliesterice.

★

UN NOU PROCEDEU DE OBŢINERE A POLIETILENEI pus la punct recent în S.U.A. prezintă avantajul posibilităţii de a putea realiza în cadrul aceleiaşi instalaţii o gamă largă de polietilene de densităţi diferite, datorită realizării procesului de polimerizare cu ajutorul radiaţiilor. Pentru a modifica caracteristicile polietilenei obţinute este necesară modificarea intensităţii radiaţiei, a duratei, a temperaturii şi a presiunii de lucru. Instalaţia mai prezintă şi avantajul posibilităţii de a se realiza copolimeri. Cheltuielile legate de polimerizarea cu ajutorul radiaţiilor sînt comparabile cu cele realizate la o instalaţie de polimerizare de presiune joasă. Noul procedeu prezintă în plus un produs de înaltă puritate.

În mod special, prin noul procedeu s-au studiat două cazuri-limită de polimerizare. Primul în care se lucrează sub punctul de topire al polietilenei (120°C) duce la obţinerea unui polimer solid de densitate intermediară, cu greutate moleculară mare şi cu un indice de viscozitate mic în stare topită. În celălat caz limită s-a lucrat la temperaturi de peste 120°C, obţinîndu-se o polietilenă de densitate mică, comparabilă cu cea obţinută la presiuni înalte. Ca masă de radiaţii se utilizează ^{60}Co.

★

AMBALAJELE DE STICLĂ pentru medicamente administrate per oral încep să fie înlocuite cu tuburi de aluminiu în Anglia, ca urmare a cercetărilor efectuate în ultimii ani. Tuburile de aluminiu s-au dovedit a fi mai rezistente, mai uşoare şi la un preţ mai avantajos în comparaţie cu flacoanele de sticlă. Ambalajele de aluminiu s-au dovedit perfect etanşe la acţiunea vaporilor de apă şi inerte faţă de medicamentele cele mai sensibile. Pentru a asigura o protecţie superioară a medicamentelor, interiorul tuburilor este acoperit cu o peliculă vinilică albă.

★

MICROELEMENTELE au o importanţă deosebită în creşterea animalelor, conform unor cercetări recente. Printre acestea figurează cromul, care măreşte activitatea insulinei în prelucrarea glucozei, zincul, a cărui absenţă provoacă întîrzieri de creştere, seleniu, care măreşte activitatea vitaminei E, arsenul care accelerează creşterea păsărilor şi a porcilor, şi manganul care previne formarea unor deficienţe congenitale.

Cercetările efectuate pe oameni au dovedit că conţinutul de crom în ţesuturi scade cu vîrsta, paralel cu scăderea gradului de utilizare a glucozei de către organism. La copii, care au prezentat deficienţe în asimilarea glucozei, adaosul unor mici cantităţi de crom în hrană a dus la remedierea acestora, fără ca acest element să fie un substituent al insulinei. Deficienţele de creştere provocate de lipsa zincului la animale au fost observate şi la oameni, şi adaosul de zinc în hrană a dus la remedierea acestora.

Seleniul s-a dovedit util în hrana animalelor, în proporţii de sub 3 p.p.m. În cantităţi de 5—15 p.p.m. seleniul este toxic. În ceea ce priveşte arsenul, deşi ani de-a rîndul s-a afirmat că este un element cancerigen, cercetările recente nu au putut pune în evidenţă acest lucru. În S.U.A. este admisă administrarea de acid arsanilic în alimentarea găinilor şi a curcanilor.

★

PENTRU ELIMINAREA OXIZILOR DE AZOT REZIDUALI rezultaţi la fabricarea acidului azotic, în S.U.A. recent s-a pus la punct un procedeu ce urmează a fi aplicat în trei uzine. În acest procedeu au loc două combustii catalitice succesive, prima în care are loc conversia NO_2 la NO şi cea de-a doua în care NO este convertit la azot. La punerea la punct a acestui procedeu au existat dificultăţi pentru realizarea celei de-a doua conversii pentru care este necesară adăugarea unei cantităţi suplimentare de combustibil, fără însă să se atingă temperaturi excesive. Se afirmă că noul procedeu este mai uşor de controlat în comparaţie cu procedeele existente şi prezintă avantajul reducerii conţinutului de oxizi de azot în gazele reziduale la 50, faţă de 1 000 p.p.m. cît rezultă de obicei.

★

INSTALAŢIA PENTRU FABRICAREA NITROFOSFATULUI de la uzina de îngrăşăminte de la Trombay — India, recent pusă în funcţiune, este una dintre cele mai mari instalaţii din lume, şi anume de 330 000 t/an îngrăşămînt cu 12,9% N şi 12,9% P_2O_5. Instalaţia de nitrofosfat a fost concepută să utilizeze fie bioxid de carbon, fie acid sulfuric. În cazul folosirii bioxidului de carbon, nitrofosfatul rezultat conţine 16% N şi 14% P_2O_5. Între cele două tipuri de nitrofosfat mai există şi o diferenţă calitativă. În primul, întreaga cantitate de P_2O_5 se găseşte sub o formă solubilă numai în citrat, în timp ce în cel de-al doilea, jumătate din cantitatea de P_2O_5 existentă este solubilă în apă.

Procesul de fabricaţie a nitrofosfatului decurge într-un şir de reactoare montate în serie. În primul reactor are loc atacul rocilor fosfatice cu acid azotic cu formare de acid fosforic şi azotat de calciu. În reactoarele următoare are loc adaosul succesiv de amoniac şi bioxid de carbon sau de amoniac şi acid sulfuric în etape succesive pentru ridicarea lentă a *p*H-ului astfel încît să se evite formarea fosfatului tricalcic. Tot pentru a se evita formarea acestei sări în timpul amonizării, se adaugă mici cantităţi de magnezită şi acid sulfuric. Ca antiaglomerant se foloseşte steatitul măcinat fin şi separat cu ajutorul unui ciclon.

Reactoarele, în număr de 16 pentru fiecare linie tehnologică, sînt confecţionate din oţel inoxidabil şi sînt prevăzute cu manta de răcire şi agitator. Reactoarele sînt ţinute sub o uşoară depresiune, iar gazele degajate sînt spălate cu apă în două scrubere şi apoi evacuate în atmosferă. Apa de spălare recirculată este periodic neutralizată cu lapte de var şi apoi evacuată.

Nitrofosfatul rezultat este un amestec de azotat de amoniu, fosfat de amoniu, fosfat dicalcic şi carbonat sau sulfat de calciu şi se prezintă sub forma unui şlam. Granularea şi uscarea produsului se fac cu ajutorul unui atomizor în care picăturile foarte fine de şlam întîlnesc granule fine uscate, depunîndu-se sub forma unor straturi succesive şi uniforme, dînd granulelor o formă sferică. Acestea sînt supuse unei sortări, granulele mici fiind reintroduse ca suport pentru operaţia următoare. Granulele de mărime convenabilă sînt răcite cu aer şi apoi acoperite cu steatit într-un tambur rotativ în care se realizează o peliculă uniformă şi omogenă de steatit pe suprafaţa granulelor care împiedică absorbţia umidităţii atmosferice şi ca urmare aglomerarea particulelor. Astfel finisat, nitrofosfatul granulat este introdus într-un siloz parabolic cu o capacitate de depozitare de 50 000 t prevăzut cu aer condiţionat pentru a se evita aglomerarea.

Pe aceeaşi platformă industrială este amplasată şi o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 350 t/zi, o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie de 300 t/zi care funcţionează la presiunea de 239 at şi la temperatura de 185°C, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 320 t/zi acid azotic 100% realizat la o concentraţie de 57—59%, precum şi o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 220 t/zi, care funcţionează fie pe sulf elementar, fie pe amestecul de sulf-hidrogen sulfurat, valorificînd hidrogenul sulfurat rezultat în timpul fabricării gazului de sinteză pentru amoniac din produse petroliere.

Francisca Johan, Monica Zaharia, Ioana Onaca și Felicia Biazi

METODE DE ANALIZĂ CROMATOGRAFICĂ PE STRAT SUBȚIRE ȘI PE HÎRTIE PENTRU CONTROLUL PREPARĂRII AMIDEI DIN UREE ȘI ACID OLEIC *

Metodele cromatografice de analiză fiind metode selective sînt indicate pentru găsirea condițiilor optime de preparare a amidei din acid oleic și uree, folosită ca auxiliar în fabricarea materialelor plastice, cît și pentru a se studia cinetica de reacție a acesteia.

Aceste metode permit analizarea unor substanțe cu proprietăți foarte asemănătoare dintr-un amestec complex. Produsele rezultate din această reacție sînt în majoritate lipofile și se pretează analizării prin metoda cromatografiei de adsorbție. De asemenea, aceste produse fiind în special termolabile (putînd suferi, prin variații de temperatură, o serie de modificări chimice), cît și datorită necesității studierii cineticii lor de reacție și elucidării mecanismului de formare, s-a ales din cadrul metodelor cromatografice de analiză metoda cromatografiei de adsorbție pe strat subțire. În continuare se enumeră numai cîteva dintre avantajele pe care le prezintă și care interesează în mod special în cazul de față, și anume: rapiditate, datorită unei foarte bune eficacități de separare, simultaneitate, care dă posibilitatea analizării mai multor probe și martori sau etaloane în aceleași condiții de cromatografiere, deci urmărirea cineticii de reacție, posibilitatea de relevare diferențială a diferitelor funcții organice, și deci posibilitatea de identificare chiar a unor compuși care interferă ca poziție pe cromatogramă și posibilitatea de analizare a compușilor hidrofobi printr-o cromatografiere de adsorbție.

Compușii mai hidrofili, ca aceia care au rezultat prin descompunerea termică a ureei, au fost analizați prin cromatografie de repartiție pe hîrtie, iar cei mai hidrofobi, ca aceia care au rezultat de la acidul oleic sau alți aiczi grași cu ureea sau cu alte produse de descompunere a acesteia, au fost analizați prin cromatografie de absorbție pe strat subțire.

În literatura de specialitate nu s-au găsit indicații asupra unui studiu cromatografic al cineticii de reacție.

În continuare se descriu ambele metode cromatografice.

Partea experimentală

I. Cromatografia pe strat subțire. Modul de lucru

1.1. Prepararea cromatoplăcilor. Pe plăcile de sticlă de formă pătrată, avînd latura de 20 cm, așezate pe un suport special, se întinde, cu ajutorul unui dispozitiv de preparare a straturilor de tip Desaga, o pastă formată din silicagel G. Merck și apă. Cantitatea necesară pentru o placă este de 5 g silicagel și 10 ml apă distilată. Se poate utiliza, de asemenea, silicagel Merck pentru cromatografia pe coloană avînd o granulație de maximum 80 μ. În acest caz, pentru o placă este necesară o cantitate de 5 g silicagel, 10,5 ml apă distilată și 0,5 g sulfat de calciu semihidrat. Grosimea straturilor obținute cu acest dispozitiv de întindere este de 250 μ, grosime adecvată scopului analitic.

Plăcile astfel preparate se lasă să se usuce circa 15 min la temperatura camerei, apoi 30 min la 110°C, pentru activarea adsorbantului.

1.2. Aplicarea soluțiilor. Pe o linie de start, aflată la 1,5 cm de la capătul cromatoplăcii, se aplică, cu ajutorul unei micropipete de 0,1 ml, soluțiile de analizat și soluțiile-martor sau etalon, în mai multe puncte (circa 12), distanțate cu 2 cm între ele (cu ajutorul unui șablon special confecționat în acest scop).

În cazul studierii aspectului general al mecanismului de formare a oleoamidei, se aplică pe cromatoplacă cîte 10 μl din fiecare soluție de oleoamidă (luată din timp în timp), avînd o concentrație de 5% într-un amestec de benzen-metanol 1 : 1 (*v/v*).

În cazul determinării cantitative a acestui produs final de reacție (amida acidului oleic cu uree) se

* Descrierea detaliată a aplicabilității acestor tehnici cromatografice la studierea cineticii de formare a oleoamidei a fost tratată în Rev. Chim. **16**, nr. 3 și 9, 1965.

aplică volume de 3—5 μl din soluțiile de 0,5% concentrație a acestui produs în benzen-metanol 1 : 1 și volume de 5 μl din soluțiile-etalon avînd concentrații diferite de 0,1—0,5% din benzen-metanol 1 : 1.

1.3. Sistemul de eluanți. Sistemul de eluanți folosit și recomandat pentru separarea compușilor amidici, aminici și a altor substanțe lipofile prezente în astfel de probe (acizi grași, gliceride, nitrili sau alți compuși cu azot) este format din eter de petrol, eter etilic, acid acetic, cloroform în proporție de 100 : 40 : 4 : 40 (în volume).

1.4. Modul de lucru. Cromatoplaca activată și avînd aplicată pe ea soluțiile de cromatografiat se imersează 0,5 cm în sistemul de dizolvanți indicat, care se află pe fundul vasului cromatografic. Vasul cromatografic, de formă paralelipipedică, are dimensiuni mici, corespunzător mărimii cromatoplăcilor cu care se lucrează: 22 × 22 × 9 cm. Pentru asigurarea unei atmosfere saturate cu vaporii de dizolvanți cu care se lucrează, vasul se căptușește cu hîrtie de filtru îmbibată cu acești dizolvanți. Amestecul de eluanți migrează pe cromatoplaca cu stratul de adsorbant prin ascensiune capilară, adică folosindu-se tehnica ascendentă, străbătînd timp de 60 min circa 18—19 cm (la o temperatură de circa 20°C).

În cazul acestei separări s-a folosit metoda cromatografiei de adsorbție, iar amestecul de separat fiind hidrofob, nepolar, s-a utilizat ca adsorbant silicagelul — un adsorbant foarte activ —, și ca eluant — un amestec de eluanți slab polari, cu o putere de eluție mică.

Cromatoplaca se scoate apoi din vas, se usucă și se supune unei relevări, pentru punerea în evidență a zonelor separate.

1.5. Relevarea — determinarea calitativă. Pentru punerea în evidență a zonelor separate de substanțe de pe cromatoplacă, aceasta se stropește, cu ajutorul unui pulverizator, cu o soluție alcoolică 20% de acid fosfomolibdenic și expunere ulterioară circa 5—10 min la 100°C. Apar zone colorate în albastru-închis intens, pe un fond galben. Colorațiile obținute sînt stabile. Ele se datoresc prezenței substanțelor reducătoare din probă, care reduc acidul fosfomolibdenic la un compus de coloratie albastră. Reacționează în special toți derivații acidului oleic care conțin duble legături cu caracter pronunțat reducător. În comparație cu soluțiile-martor, se poate face identificarea după poziția zonelor de pe cromatoplacă.

Pentru studierea compoziției produselor rezultate la reacția între acid oleic și uree, în diferite condiții de preparare, s-au încercat o serie de relevări diferențiale, ca, de exemplu:

a) Relevarea cu un indicator de *p*H-verde de bromcrezol. Cromatoplaca uscată circa 30 min la etuvă 150°C, după migrare se stropește cu o soluție alcoolică de verde de bromcrezol 0,05%. Compușii acizi apar colorați în galben pe fond verzui-pal, compușii bazici apar colorați în albastru, iar compușii slab bazici — ca compușii amidici — în verde-albăstrui.

b) La stropirea cromatoplăcii cu o soluție de fluoresceină (sare de sodiu) 0,05% sau 2,7-diclorfluorescină 0,1% și expunerea ulterioară a plăcii la vapori de brom și apoi la o lampă de ultraviolet, care emite radiații cu lungimi de unde mai mari (366 μm), se obțin pentru compușii nesaturați zone galben-intens fluorescente, pe un fond roz-portocaliu (prin formarea de eozine) [6].

c) La stropirea cromatoplăcii cu o slouție 0,1% de ninhidrină în butanol saturat cu apă, sau în acetonă și expunerea plăcii astfel tratate, la 100°C, la o etuvă timp de 15 min, apar zonele de amine colorate în nuanțe roșii, violete, albastre pe fond alb.

De asemenea s-au mai încercat o serie de reacții de relevare specifice, ca stropirea cu 2,4-dinitrofenilhidrazină pentru funcția cetonică, aldehidă, sau cu *p*-dimetilaminobenzenaldehida pentru unele amine aromatice sau derivați ai ureei etc., dar rezultatele nu au fost concludente, urmînd a se aprofunda ulterior.

1.6. Determinarea cantitativă. Prin metoda descrisă se obțin pe cromatogramă zone simetrice perfect circulare, bine delimitate, ceea ce denotă o separare avînd o izotermă de adsorbție liniară și ideală, fapt care mărește precizia determinărilor. Determinarea cantitativă se face prin compararea suprafețelor zonelor separate și a intensității de culoare a acestora față de o serie de soluții-etalon de diferite concentrații, pe baza relației:

$$x = \frac{a}{b} 100,$$

în care:

- x este cantitatea de compus de analizat din probă (% g/g);
- a — cantitatea conținută în volumul de substanță-etalon aplicat pe cromatoplacă, a cărei zonă corespunde ca mărime și intensitate a coloratiei cu zona acesteia din probă, g;
- b — cantitatea de probă de comparat conținută în volumul aplicat pe cromatoplacă, g.

Pentru determinarea cantitativă s-a folosit ca etalon Armid 0, produs purificat din import, sau s-a preparat acesta prin cromatografie preparativă pe strat subțire. Soluțiile-etalon s-au preparat proaspete, deoarece compoziția sau concentrația acestora poate varia în timp, din cauza volatilității dizolvanților din aceste soluții sau a unei eventuale instabilități prezentate de acest fel de compuși.

Sensibilitatea metodei este de circa 1 γ, iar eroarea de analiză de maximum ±5%.

În tabela 1 sînt indicate valorile *Rf* ale tuturor compușilor posibil existenți în probe, relevați cu acid fosfomolibdenic, precum și colorațiile obținute cu cîțiva dintre reactivii de relevare utilizați pentru aceste probe.

II. Cromatografia pe hîrtie

a) Separarea ureei, biuretului și melaminei. Modul de lucru. Pe linia de start, situată la circa 7 cm de la capătul superior al unei cromatograme din hîrtie cromatografică Schleicher-Schüll 2 043 b MGL, sau eventual Whatman nr. 1, se pipetează, cu ajutorul unor micropipete de 0,1 ml, soluțiile de analizat, cît și soluțiile-etalon de uree, biuret și mela-

Tcbela 1

Compuşii separaţi în sistemul de dizolvanţi format din: eter de petrol 100, eter etilic 40, cloroform 40, acid acetic 2	*Rf*-ul	Coloraţia obţinută la relevarea cu acid fosfomolibdenic	Coloraţia obţinută la relevarea cu fluoreceină	Coloraţia obţinută la relevarea cu verde de bromcrezol	Coloraţia obţinută la relavarea cu ninhidrină
X_0 Zona I	0,00	albastru-închis intens	—	—	violet-pal
X_1 Zona I	0,02	albastru-cenuşiu	—	—	—
X_2 Zona I	0,04	albastru-cenuşiu	—	—	—
oleoamidă	0,17	albastru-închis intens	galben-fluorescenţă intensă galben-verzui	verde-albastru pal	violet-pal
X_3 Zona III	0,24	albastru-cenuşiu	—	—	—
X_5 Zona III	0,34	albastru-închis intens	galben foarte pal	albastru-pal	violet-pal
X_6 Zona III	0,41	albastru-cenuşiu	—	—	—
X_7 Zona III	0,44	albastru-închis	—	—	—
X_8 Zona III	0,48	albastru-cenuşiu	—	—	—
X_9 Zona III	0,54	albastru-închis	—	—	—
Acid oleic	0,68	albastru-închis intens	galben fluorescenţă întensă galben-verzuie	galben-intens	
X_{10} Compus puternic hidrofob. Zona V	0,72	albastru-închis	—	—	—
X_{11} Compus puternic hidrofob. Zona V	0,80	albastru-închis intens	galben fluorescenţă galben-verzuie	—	—
X_{12} Compus puternic hidrofob. Zona V	0,85	albastru-închis intens	galben fluorescenţă galben-verzuie	—	—
X_{13} Compus puternic hidrofob. Zona V	0,92	albastru-închis intens	—	—	—

mină, în mai multe puncte, situate la o distanţă de 2—2,5 cm între ele (circa 12). Lăţimea cromatogramei este de 33 cm, iar lungimea de circa 30 cm (în cazul folosirii unui vas cromatografic tip Chroppa) pentru tehnica bidimensională. Concentraţia soluţiilor probelor de analizat este de 5% în amestecul de benzen-metanol 1 : 1 (în volume), din care se aplică pe cromatogramă volume de circa 0,01 ml depinzînd de cantitatea de uree iniţială şi de condiţiile de lucru (volume între 0,005 şi 0,020 ml). Concentraţia soluţiilor-etalon este de 1% în apă distilată pentru uree şi biuret şi 0,1% pentru melamină (soluţie amoniacală), iar volumele aplicate sînt de 0,001—0,01 ml. Pentru obţinerea unor zone bine conturate, volumele aplicate deodată nu sînt mai mari de 0,005 ml.

Cromatograma astfel pregătită se introduce în vasul cromatografic, fixîndu-se în cuva din vas cu ajutorul unei baghete de sticlă. Vasul cromatografic utilizat, de tip Chroppa, are dimensiunile de 40 cm înălţime, 40 cm lungime şi 20 cm lăţime şi este prevăzut cu două cuve de sticlă aşezate pe un suport şi pîlnie de separare fixată în capac, în care se introduce sistemul de dizolvanţi în cuve. Pentru asigurarea unei atmosfere saturate cu vaporii celor două faze, staţionare şi mobile, vasul se căptuşeşte cu hîrtie de filtru îmbibată cu dizolvanţii celor două faze.

Sistemul de dizolvanţi găsit a permis o bună separare a acestor componente, în timp scurt, şi este format din metiletilcetonă: eter de petrol şi apă în proporţie de 9 : 4 : 3 *v/v* (strat superior) [2].

Faza mobilă migrează prin hîrtie prin tehnica descendentă, parcurgînd circa 20 cm timp de 90 min la o temperatură de 25°C şi circa 30 cm în 180 min, iar pe hîrtie Whatman nr. 1, care este mai poroasă — şi deci permite o migrare mai rapidă — parcurge o distanţă de circa 25—30 cm timp de 90 min şi circa 35—40 cm timp de 180 min. O dată cu scăderea temperaturii, distanţa străbătută de faza mobilă este mai mică.

Pentru majoritatea cazurilor este suficient un timp de migrare de 90—120 min pentru separarea ureei de biuret. În cazurile rare cînd în probă se află şi melamină (printr-o condensare mai puternică a ureei), este necesar un timp de migrare de circa 180 min, pentru a putea obţine o separare satisfăcătoare a melaminei de uree.

După acest interval de timp, cromatogramele se pot scoate din vasul cromatografic, se usucă şi apoi se pun în evidenţă zonele separate din aceşti compuşi, prin reacţiile de relevare.

Relevarea cromatogramei se face prin stropirea fină, cu ajutorul unui pulverizator, cu o soluţie proaspătă de *p*-dimetilaminobenzenaldehidă 1% în acid clorhidric normal. Zonele acestor derivaţi ai ureei apar colorate în galben pe fond alb. Coloraţia ureei apare instantaneu, cea a biuretului după circa 10—15 min de la relevare, iar a melaminei după cîteva ore.

Coloraţia se datoreşte unei condensări a ureei şi derivaţilor săi cu *p*-dimetilaminobenzenaldehida (reacţie de condensare între amine şi aldehide).

Sensibilitatea reacţiei de relevare este de circa 0,5 γ pentru uree şi circa 1 γ pentru biuret.

Pentru determinarea cantitativă s-a folosit aceeaşi metodă expeditivă ca şi cea utilizată în metoda cromatografică pe strat subţire pentru determinarea amidei acidului oleic, adică metoda comparaţiei vizuale a mărimii suprafeţelor şi a intensităţii coloraţiei zonelor din probă faţă de cele ale seriei de soluţii-etalon cromatografiate în aceleaşi condiţii de lucru.

b) *Separarea acidului cianuric şi a altor produse de descompunere şi condensare mai avansată a ureei.* Deoarece în anumite condiţii de lucru (temperaturi mari şi timpi de reacţie îndelungaţi), prin descompunerea ureei pot rezulta o serie de produse de condensare mai avansată a acesteia, ca melamina, amelina, amelida, acidul cianuric etc., s-au studiat acestea atît în uree ca atare (tratată în astfel de condiţii) cît şi în unele amide obţinute în astfel de condiţii.

Într-adevăr, s-au găsit, printre produsele de descompunere a ureei, în afară de uree, biuret, melamină, şi produse, ca amelidă, acid cianuric cît şi unele produse guanidinice. În probele finale de oleoamidă, însă, aceste produse, în afară de biuret şi urme de acid cianuric, nu se mai regăsesc, ceea ce ne face să credem că aceştia (dacă rezultă în reacţie) reacţionează cu acidul oleic (şi impurităţile conţinute de acestea), rezultînd pe cromatogramă o serie de zone de substanţe neidentificate încă (probabil amide).

Modul de lucru. Pe linia de start a unor cromatograme mai lungi, din hîrtie cromatografică Schleicher-Schüll 2 043 b MGL, avînd dimensiunile de 27 cm lăţime şi 57 cm lungime, se aplică soluţiile de cromatografiat, atît ale ureei (descompuse) cît şi ale probelor de oleoamidă, avînd concentraţia de 5% în amestecul de benzen-metanol 1 : 1, sau mai bine soluţii în amoniac 10%. Volumele aplicate sînt de 0,005—0,02 ml. În paralel se aplică pe cromatogramă şi soluţiile substanţelor-martor, avînd în general concentraţia de circa 1% în amoniac 10%, în volume de 0,001—0,01 ml.

Cromatograma se introduce în vasul cromatografic de formă paralelipipedică, avînd dimensiunile de 60 cm înălţime, 30 cm lungime şi 20 cm lăţime, şi se supune tehnicii de migrare descendentă, prin introducerea sistemului de dizolvanţi în cuva aflată pe un suport din oţel inoxidabil în vasul cromatografic.

Sistemul de dizolvanţi folosit este format din metanol şi amoniac 5% în proporţie de 1 : 1 în volume. După un timp de migrare de circa 15 ore (migrare peste noapte), cromatograma se usucă la temperatura camerei, la nişă, apoi se supune operaţiei de relevare. Relevarea se realizează prin stropirea cromatogramei cu o soluţie saturată de azotat de argint în acetonă. După uscarea la cald a cromatogramei (100°C), aceasta se stropeşte din nou cu o soluţie de 5% de amoniac. După prima stropire apar unele produse, ca acidul cianuric, sub formă de pete albe pe fond cafeniu-deschis. La a doua stropire apar colorate şi zonele celorlalte substanţe separate (în alb, cafeniu sau brun), iar contrastul se măreşte, fondul închizîndu-se la culoare. Coloraţia albă se datoreşte faptului

Tabela 2

Compuşii separaţi în sistemul de dizolvanţi format din: — metiletilencetonă 9 — eter de petrol 4 — apă distilată 3	R_f	Coloraţia obţinută la relevarea cu *p*-dimetilaminobenzenaldehidă
melamină	0,03	galben-închis
uree	0,10	galben
biuret	0,30	galben-deschis

că aceste triazine fixează pe suprafaţa lor ionii de argint fără a se reduce azotatul de argint la argint metalic [1].

După această relevare se mai pot pune în evidenţă şi compuşii guanidinici, eventual rezultaţi în aceste reacţii, în felul următor:

Cromatograma relevată şi uscată după indicaţiile arătate se stropeşte din nou cu un amestec de fericianură de potasiu 10%, hidroxid de sodiu 10%, nitroprusiat de sodiu 10% şi apă distilată în proporţie în volume de 1 : 1 : 1 : 3.

Zonele ureei, biuretului şi ale unor derivaţi guanidinici apar colorate în diferite nuanţe portocaliiroşietice sau violete, pe un fond gălbui-cafeniu foarte pal.

Toate valorile *Rf* ale compuşilor separaţi (în probele cele mai impure) şi puşi în evidenţă prin aceste trei metode cromatografice indicate sînt redate în tabelele 1, 2 şi 3.

Tabela 3

Compuşii separaţi la descompunerea ureei în sistemul de dizolvanţi format din: metanol + 5% amoniac	R_f	Coloraţia obţinută la relevarea cu azotat de argint şi amoniac	Coloraţia obţinută la relevarea ulterioară cu nitroprusiat de sodiu, fericianură de potasiu şi hidroxid de sodiu
melamină	0,30	cafeniu	—
amelină	0,37	cafeniu-pal	—
X_1	0,46	cafeniu-pal	—
amelidă	0,50	cafeniu cu inel alb	—
X_2 (compus guanidinic)	0,55	—	roşu
acid cianuric	0,58	alb	—
X_3	0,63	cafeniu	—
biuret	0,68	—	roşu-portocaliu
uree	0,72	—	roşu

În figurile 1, 2 și 3 este redat aspectul cromatografic al separării compușilor rezultați în reacția de formare a oleoamidei în diferite condiții de lucru, studiate prin cele trei tehnici indicate în lucrare. Astfel, în figura 1 este înfățișat aspectul cromatografic rezultat

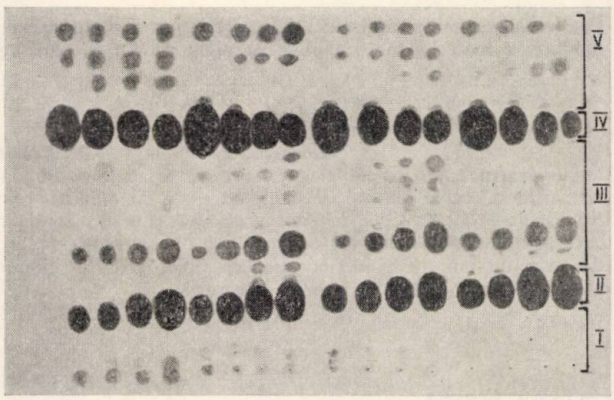


Fig. 1. Studierea prin cromatografie pe strat subțire a cineticii de reacție a produselor rezultate la prepararea amidei din acid oleic și uree în diferite condiții de lucru:

I, III, V — produse secundare de reacție; *II* — amidă; *IV* — acid oleic.

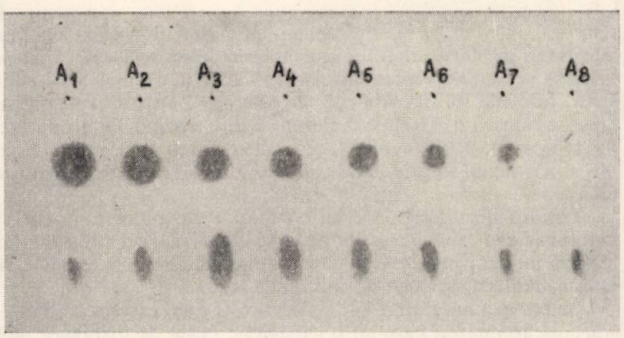


Fig. 2. Aspectul cromatografic al variației ureei și biuretului în timpul reacției de formare a oleoamidei (cazul general) studiat prin metoda cromatografiei pe hîrtie:

I — uree; *II*— biuret; A_1 — A_8 — probe luate la interval de 30 min.

la studierea prin tehnica cromatografiei pe strat subțire a cineticii reacției de formare a oleoamidei în cîteva din condițiile de lucru încercate (produse hidrofobe).

În figura 2 este redat aspectul cromatografic rezultat la studierea prin tehnica cromatografiei pe hîrtie a cineticii reacției de formare a oleoamidei, prin urmărirea variației cantității de uree și biuret (produse mai hidrofile).

În figura 3 este redat aspectul cromatografic al studierii prin tehnica cromatografiei pe hîrtie a pro-

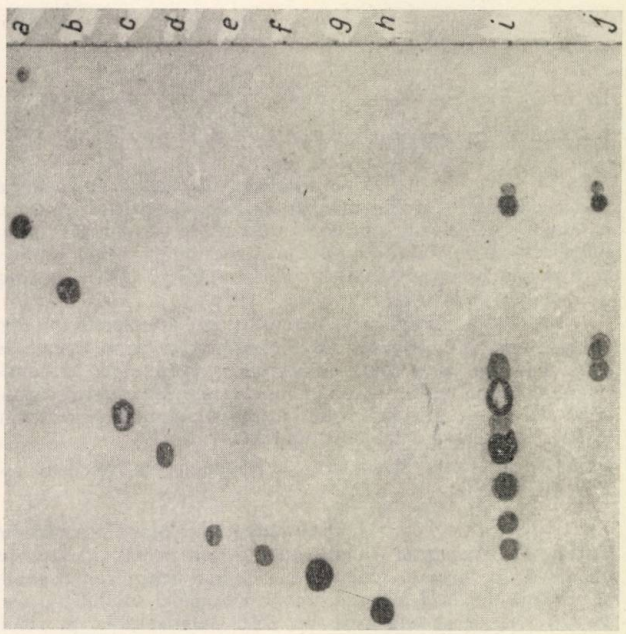


Fig. 3. Aspectul cromatografic al produselor rezultate prin descompunerea termică a ureei studiat prin cromatografie pe hîrtie:

a — melamină; *b* — amelină; *c* — amelidă; *d* — acid cianuric; *e* — biuret; *f*—uree; *g*—diciandiamidă; *h*—formamidă; *i* — probă de descompunere a ureei; *j*—cianurat de melamină.

duselor de descompunere termică a ureei, dintr-o probă prelucrată în condițiile de lucru alese pentru prepararea oleoamidei.

Bibliografie

1. Bieling, D. H. și Wenzel, G. În: Plaste Kautschuk, nr. 7, 1964, p. 409.
2. Brockmann, H. și Volpers, F. În: Chem. Ber., **82**, 1949, p. 95.
3. Kaufmann, H. P. și Makus, Z. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **62**, 1960, p. 1 014.
4. Kaufmann, H. P. și Skiba, J. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **60**, 1958, p. 261.
5. Kelly, M. În: J. Chromatog. **15**, nr. 2, 1964, p. 264.
6. Malins, D. C. și Mangold, H. K. În: J. Am. Oil Chemists's Soc., **37**, 1960, p. 576.
7. Mangold, H. K. și Kammereck, R. În: J. Am. Oil Chemists's Soc., **39**, 1962, p. 201.
8. Milks, J. E. și Janes, R. H. În: Anal. Chem. **28**, nr. 5, 1956, p. 846.
9. Wren, J. J. și Mitchell, H. K. În: J. Biol. Chem. **234**, 1959, p. 2 823.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Purificarea lichidelor cu ajutorul cărbunelui activ. Se dau indicaţii practice cu privire la îmbunătăţirea sistemelor de purificare a soluţiilor cu ajutorul cărbunelui activ şi se descriu metode matematice şi metode grafice, care permit prelucrarea datelor de laborator pentru realizarea de instalaţii industriale.

Metodele de calcul prezentate se referă la coloane unitare, coloane multiple, sisteme de coloane de purificare legate în serie şi în paralel, precum şi la coloana pulsatoare. În continuare se dau indicaţii privind manipularea şi regenerarea cărbunelui activ, precum şi indicaţii în legătură cu modul de realizare şi funcţionare a sistemelor enumerate.

Fornwalt, H. I. şi Hutchins, R. A. Chem. Eng., **73**, nr. 10, mai 1966, p. 155–160.

Extracţia unor compuşi organici din fază lichidă cu ajutorul schimbătorilor de ioni lichizi. S-a cercetat dacă şi în ce măsură schimbătorii de ioni lichizi sînt capabili să extragă din faza gazoasă compuşi organici solubili în apă. Pentru încercările efectuate au fost sintetizate în prealabil substanţele de bază pentru schimbătorii de ioni lichizi (amine şi esteri acizi ai acidului fosforic). Ca dizolvanţi s-au folosit benzen, izooctan şi tetraclorură de carbon. Substanţele ale căror extracţie din fază apoasă a fost studiată sînt: fenolul, *o*- şi *m*-crezolii, pirocatechina, rezorcina, hidrochinona şi pirogalolul. S-a constatat că la extracţia fenolilor monohidroxilici din soluţie apoasă, rezultă o izotermă de repartiţie necontinuă, în cazul soluţiilor de amine primare, secundare şi terţiare cu 8, 10, respectiv 12 atomi de carbon în catena alchilică, precum şi de mono- şi di-2-etilhexilfosfaţi, în benzen sau tetraclorură de carbon, nu însă în soluţiile în izooctan. Aceasta se atribuie formării unor agregate definite din fenol şi substanţă de bază a schimbătorului de ion lichid.

Häupke, K. şi Wolf, Fr. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 7, iul. 1966, p. 405–410.

Verificarea unui reactor tubular pentru oxidarea metanolului la formaldehidă. Cu ajutorul unor ecuaţii cinetice, a fost verificată concordanţa între rezultatele calculate pentru un reactor catalitic cu flux longitudinal, pentru oxidarea metanolului la formaldehidă, cu datele experimentale obţinute în condiţii cu totul diferite, cu cele corespunzătoare unor încercări efectuate cu un reactor izoterm. Concordanţa între aceste valori demonstrează valabilitatea relaţiilor cinetice aplicate şi faptul că modelul matematic simplificat, adoptat, poate interpreta mulţumitor sistemul cercetat, fiind adecuat şi pentru proiectarea unor asemenea reactoare.

Dente, M., Collina, A. şi Pasquon, I. Chim Ind. (Milano), **48**, nr. 6, iun. 1966, p. 581–588.

Un nou tip de cristalizator cu vid cu recirculaţie. A fost construit un nou tip de cristalizator cu vid, a cărui avantaj principal constă în faptul că asigură menţinerea suprasaturării soluţiei la un anumit nivel, care permite obţinerea unui produs monocristalin. Se dau schemele a patru tipuri de cristalizoare, precum şi modul de calcul şi datele experimentale obţinute la cristalizarea unor soluţii de $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2SO_4$ şi $Na_2Cr_2O_7$.

Matusevič, L. N. şi Odincov, V. A. Chem. Průmysl, **16 (41)**, nr. 5, mai 1966, p. 262–267.

Influenţa regimului de răcire asupra procesului de topire zonară. În vederea aplicării topirii zonare pentru purificarea avansată a substanţelor organice, s-a efectuat purificarea prin zonare a naftalinei impurificate cu roşu de metil şi a unor compuşi silicoorganici [trifenilclorsilan, *tris*-(γ-trifluorpropil)-clorsilan]. S-a stabilit că folosirea unui regim de răcire adecvat a zonei topite permite realizarea unui front de cristalizare plan la viteze de deplasare mari ale zonei şi duce la creşterea randamentelor de purificare.

Ceaplîghina, E. K. şi Molokanov, I. K. Plasticeskie Massî, nr. 5, 1966, p. 35–38.

Creşterea grosimii stratului şi antrenarea de particule la pseudofluidizarea materialelor granulate în cîmp de forţe centrifuge

Ghelperin, N. I., Lebedev, P. D., Ainştein, V. G. şi Napalkov, G. N., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 5, mai 1966, p. 5–9.

Condensator de tip Vieille-Montagne pentru cuptoare de zinc cu retorte orizontale. Se dau schemele şi datele tehnice de exploatare ale condensatoarelor tip Vieille-Montagne pentru cuptoarele de distilare a zincului, care prin caracteristicile lor constructive duc la creşterea productivităţii cuptoarelor de zinc, reducerea pierderilor de căldură şi la reducerea forţei de muncă necesară.

Brader, K. H. Erzmetall, **19**, nr. 5, mai 1966, p. 228–232.

CHIMIE FIZICĂ

Turbiditatea ca un criteriu al coagulării. Se examinează utilizarea opalescenţei ca un criteriu al coagulării. Se descrie o metodă rapidă pentru estimarea vitezei de creştere a particulelor prin măsurători de turbiditate efectuate asupra mediului.

Timasheff, S. N. J. Colloid Sci., **21**, nr. 5, mai 1966, p. 489–497.

Mono- şi dimetilformamidele ca dizolvanţi ai hidrocarburilor aromatice cu masă moleculară mică. Mono- şi dimetilformamidele au o capacitate dizolvantă ridicată faţă de hidrocarburile aromatice. *N*-metilformamidele apoase asigură o extracţie mai bună a hidrocarburilor aromatice la temperatura ambiantă şi au selectivitate mai mare decît di- şi trietilenglicolii în condiţiile normale de utilizare a acestor dizolvanţi.

Gradul de selectivitate al *N*-metilformamidelor poate fi schimbat prin adăugarea de apă. În cazul măririi conţinutului de apă în dizolvant, selectivitatea mono- şi dimetilformamidelor creşte, însă capacitatea de dizolvare scade.

În cazul unui grad egal de saturare al unui extract cu hidrocarburi aromatice, care au o capacitate egală de dizolvare faţă de componente, mono- şi dimetilformamidele au practic o selectivitate egală.

Selectivitatea unor *N*-metilformamide supuse unor încercări de extragere a hidrocarburilor aromatice din amestecuri cu hidrocarburi parafinice a fost mai ridicată decît pentru amestecuri cu hidrocarburi naftenice. Selectivitatea monometilformamidei depinde puţin de masa moleculară a hidrocarburilor aromatice extrase, cea a dimetilformamidei creşte o dată cu creşterea masei moleculare a amestecului de separat.

Ledeaşova, G. E. şi Dorogocinskii, A. Z. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 5, mai 1966, p. 13–16.

Echilibrul de fază lichid-vapori în sistemul acid cianhidric-acrilonitril la diferite presiuni. Pentru sistemul acid cianhidric-acrilonitril se dau curbele de fierbere şi dependenţa compoziţiei vaporilor şi a coeficientului de separare de compoziţia soluţiei la diferite presiuni. Se prezintă date complete asupra echilibrului lichid-vapori la 400, 600 şi 760 mm Hg.

Sokolov, N. M., Sevriugova, N. N. şi Javoronkov, N. M. J. Fiz. Him., **40**, nr. 5, mai 1966, p. 1 086–1 090.

Stabilirea echilibrelor lichid-vapori după datele de solubilitate. S-a cercetat să se lămurească limitele de aplicabilitate a coeficienţilor de activitate, obţinuţi din date de solubilitate, la stabilirea echilibrului lichid-vapori şi s-a propus o metodă care, pe baza acestor date, permite stabilirea alurii echilibrelor lichid-vapori, în funcţie de compoziţia în fază lichidă, la presiunile cerute de studiul echilibrului lichid-vapori.

Metoda propusă a fost verificată pe trei sisteme binare (amoniac-apă, acid clorhidric-apă, acid azotic-apă); rezultatele

satisfăcătoare obținute confirmă posibilitatea extinderii metodei și la alte sisteme binare.

Giona, A. R. și Linzzo, G. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 6, iun. 1966, p. 576–580.

Interacțiunile intermoleculare universale și efectul lor asupra spectrelor electronice ale moleculelor cu soluții binare. XIII. Caracteristicile fizico-chimice ale unor complecși moleculari. Metoda spectroscopică de determinare a unor caracteristici electrice și geometrice ale moleculelor în diferite stări electronice, bazată pe studierea cantitativă a influenței interacțiunilor intermoleculare universale asupra spectrelor lor electronice, este aplicată la cercetarea parametrilor fizico-chimici a doi complecși moleculari cu transfer de sarcină (complexul 1-etil-4-carbometoxipiridinei cu iod și complexul hexametilbenzenului cu anhidrida tetracloroftalică). S-a stabilit că datele lucrării confirmă și completează structura electronică a complecșilor arătați, în stările fundamentală și excitată, obținute cu ajutorul altor metode fizice. S-a arătat că la formarea complexului produsului piridinei cu J_2 are loc un transfer complet al electronului de la molecula aromatică către atomul de iod, producînd transformarea particulelor ce interacționează într-o pereche de ioni.

Barhshiev, N. G. Opt. Spektroskopia, **20**, nr. 6, iun. 1966, p. 976.

Studii de spectrometrie de masă. VIII. Efecte peri- și orto- în spectrele de masă ale unor nitroderivați aromatici. Se dau spectrele de masă ale unor nitroderivați aromatici (acidul *o*-nitrobenzoic, acidul *p*-nitrobenzoic, *o*-nitrobenzamida, *o*-nitroanisol, *o*-nitroacetofenona, 3-metoxi-2-nitrobenzoat de metil, *o*-nitroacetamida, *o*-nitrobenzoat de metil etc.) în care se manifestă efecte peri- și orto-. 1-Nitronaftalina pierde oxid de carbon sub impact de electroni. Acidul *o*-nitrobenzoic se decarboxilează, spre deosebire de acizii *p*- și *m*-nitrobenzoici. Pierderea unui substituent din poziția orto față de grupa nitro dă ioni $C_6H_5NO_2^+$, ale căror structuri variază cu cea a substituentului plecat.

Harley-Mason, J., Toube, T. P. și Williams, D. H. J. Chem. Soc., 3, nr. 5, mai 1966, p. 396–400.

Spectrele de absorbție electronică și luminiscența hidrocarburilor aromatice policiclice

Hurmuhametov, R. N. Usp. Him., 35, nr. 6, iun. 1966, p. 1 129–1 154.

Spectrele în infraroșu și ultraviolet ale compușilor eninici conjugați

Gorskova, G. N., Kasatocikin, V. I., Sladkov, A. M., Uhin, L. I. și Ciubarova, M. A. J. Fiz. Him., **40**, nr. 5, mai 1966, p. 1 157–1 162.

Viscozitatea metanolului la presiuni înalte

Isakova, N. P. și Osueva, L. A. J. Fiz. Him., **40**, nr. 5, mai 1966, p. 1 130–1 131.

Un nou principiu variațional pentru calculul polarizabilității statice și dinamice

Rebane, T. K. Opt. Spektroskopia, **21**, nr. 1, iul. 1966, p. 118.

CATALIZĂ

Catalizatorii pentru sinteza amoniacului și rolul promotorilor. În vederea obținerii unor randamente cît mai bune în ultimii ani, catalizatorii folosiți în sinteza amoniacului au devenit din ce în ce mai complecși. Primii catalizatori bazați pe fier conțineau numai doi promotori (alumina și oxidul de potasiu); ulterior s-a adăugat oxidul de calciu, iar în ultimul timp au cîștigat importanță tehnică oxizii de magneziu, de beriliu și de aluminiu.

Se analizează efectul fiecăruia dintre promotorii enumerați asupra activității catalizatorilor individual și cu amestec pornind de la un catalizator de fier — oxid de aluminiu, și proprietățile fizico-chimice ale catalizatorilor realizați cu promotori diferiți.

Krabetz, R. și Peters, C. I. Nitrogen, nr. 41, mai-iun. 1966, p. 38–41.

Studiul catalizatorilor de oxidare a etilenei la etilenoxid. Argintul din compoziția catalizatorilor de oxidare a etilenei la etilenoxid (suport corindon poros) se găsește sub formă de particule discrete, acoperind doar o mică parte din suprafața catalizatorului. Mărirea conținutului în argint duce la formarea de agregate mai mari, cu micșorarea suprafeței specifice a argintului. În timp ce la creșterea cantității de argint de la 4,3 la 26%, activitatea catalizatorului crește de la 119 la 235 g oxid de etilenă/l catalizator/h, raportată la unitatea de suprafață a argintului, ea rămîne aproximativ constantă.

Vasilievici, L. A., Bareskov, G. K., Gurianova, R. N., Rijak, I. A., Filippova, A. G. și Frolkina, I. T. Kinetika i Kataliz, **7**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 525–528.

Conversia hidrocarburilor în prezența catalizatorilor platinici de reformare uzați și reactivați. Prin cercetarea proprietăților catalitice ale unui catalizator de alumină-platină, pentru reformare, care a fost utilizat timp de 15 000 ore, s-a constatat că acesta își menține gradul de activitate la un nivel ridicat în calitate de catalizator de dehidrogenare a hexanaftenelor. Activitatea acestui catalizator a scăzut însă într-o măsura însemnată față de reacțiile de izomerizare și dehidrociclizare a hidrocarburilor parafinice.

S-a constatat că un catalizator de alumină-platină uzat, reactivat prin tratare cu gaze, avînd conținut de clor, în special după îndepărtarea impurităților sale de Fe și Na, se deosebește puțin de un catalizator proaspăt în ceea ce privește capacitatea dehidrogenantă. Primul depășește un catalizator proaspăt în ceea ce privește activitatea în reacțiile de dehidrociclizare a hidrocarburilor parafinice și este inferior în ceea ce privește activitatea în reacțiile de izomerizare ale acelorași hidrocarburi.

Rezultatele obținute au arătat că, o dată cu creșterea acidității catalizatorului platinic de reformare, se mărește activitatea sa în ceea ce privește reacțiile de dehidrociclizare a hidrocarburilor parafinice.

Șipikin, V. V., Masleanskii, G. N., Jarkov, B. B. și Bursian, N. R. Neftehimiia, **6**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 401—406.

Structura și activitatea catalizatorilor eterogeni. După ce se face o trecere în revistă a celor mai recente teorii asupra mecanismului catalizei eterogene pe diferite tipuri de catalizatori, se discută structura și activitatea diferitelor tipuri de catalizatori, clasificați în următoarele categorii:

1) catalizatori metale și aliaje, utilizați în special în procese de hidrogenare și dehidrogenare;

2) catalizatori oxizi semiconductori, utilizați în procese de oxidare;

3) catalizatori oxizi, cu funcții acide, utilizați în procesele de cracare;

4) catalizatori bifuncționali, combinînd proprietățile catalizatorilor metalici și ale celor cu funcții acide, utilizați în procesele de reformare.

De asemenea se examinează importanța geometriei rețelei și a structurii suprafeței asupra activității catalizatorilor. O atenție deosebită se acordă problemei inhibitorilor și activatorilor. În final se trec în revistă metodele fizico-chimice utilizate în studiul catalizatorilor.

Moss, R. L. Chem. Eng., nr. 199, iun. 1966, p. CE 114.

Relații între proprietățile catalitice și porozitatea alumosilicaților. Pe exemplul deshidratării *n*-pentanolului se studiază proprietățile catalitice ale diverșilor alumosilicați de aceeași compoziție chimică, dar de suprafețe specifice variind între 50 și 215 m^2/g. Dependența de temperatură a transformării și variația energiei de activare și a factorului de frecvență sînt puse în legătură cu caracterul acid diferit al catalizatorilor cu pori largi sau înguști.

Bakardjiew, I., Schnabel, K. H., și Wencke, K. Z. Phys. Chem. (Leipzig), **231**, nr. 5, mai 1966, p. 391–398.

Activitatea catalitică de hidratare a nichelului, obținut prin descompunerea termică a oxalatului de nichel (II). II. Variația în timp a activității nichelului în procesul de hidratare a benzenului. În procesul de hidratare a benzenului, activitatea catalitică a pulberii de nichel obținute prin descompunerea termică parțială a oxalatului de nichel suferă modificări. Folosind catalizatori cu un conținut redus de nichel metalic (sub 6% greutate), la temperaturi de peste 80°C, are loc o creștere a conversiei benzenului, care poate fi explicată prin reducerea oxidului de nichel rezultat în urma pirolizei parțiale. În cazul catalizatorilor cu un conținut mai ridicat de nichel metalic,

la temperaturi de circa 40°C, are loc o diminuare a conversiei în timp, care poate fi explicată prin blocarea suprafeței active a catalizatorului cu benzen adsorbit.

Křivanek, M., Daneš, V. și Nikolajenko, V. Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 5, mai 1966, p. 1 950–1 957.

CINETICĂ

Cinetica oxidării parafinei în regim continuu. A fost studiată reacția de oxidare continuă a parafinei la 140°C fără catalizator și la 130°C cu catalizator $MnSt_2$. Ca reactor pentru oxidare s-a utilizat un vas de sticlă, astfel construit ca să permită introducerea materiei prime și scoaterea produsului oxidat cu viteze egale. Oxidarea s-a făcut cu oxigen molecular, cantitatea optimă fiind de 660 ml O_2/g. h. Încercările au arătat că starea staționară a procesului cînd celelalte condiții rămîn egale este determinată de mărimea vitezei specifice de introducere a materiei prime, care a variat de la 0,18 pînă la 1,1 h^{-1}. În aceste condiții, viteza optimă a procesului termic, egală cu 11,5 unități ale indicelui de aciditate pe oră, se obține în cazul unei viteze $v = 0{,}28\ h^{-1}$. În prezența catalizatorului $MnSt_2$, la viteze de $v = 0{,}4\ h^{-1}$, viteza reacției este de 12,3 unități ale indicelui de aciditate pe oră; mai departe nemaidepinzînd de v.

Deakonova, N. K., Obuhova, L. K., Ghindin, L. G. și Emanuel, N. M. Neftehimiia, **6**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 446–449.

Calculul vitezei de reacție pentru reacțiile de ordinul 1/2 desfășurate în porii catalizatorilor. S-a dedus ecuația reacției de ordinul 1/2 desfășurate în porii catalizatorului pentru cazul în care difuziunea componentelor de reacție în pori reprezintă un proces de frînare. S-a demonstrat că, în domeniul unei frînări intense datorite difuziunii, ordinul reacției crește pînă la 3/4, iar valoarea energiei aparente de activare scade la jumătate.

Glaser, V. și Rousar, I. Collection Czech. Chem. Commun. **31**, nr. 5, mai, 1966, p. 2 137–2 143.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sulfura de bor ca sursă pentru aciloxiborani. Triaciloxiboranii, $(RCOO)_3B$, pot fi obținuți din reacția dintre acizi organici (alifatici sau aromatici) cu sulfura de bor sau cu un ester al acidului *o*-tioboric. Aceste noi metode de formare a aciloxiboranilor oferă o evidență interesantă privind structura «acetatului de bor» obținut prin acțiunea diferitor agenți de acetilare asupra acidului boric.

Lalancette, J. M., Besette, F. și Cliche, J. M. Can. J. Chem., **44**, nr. 13, iul. 1966, p. 1 577–1 579.

Variațiile în stabilitățile termice ale triclorurilor, tribromurilor și triiodurilor metalelor din primele serii de tranziție la 25°C. S-a studiat teoretic, pe baza datelor termodinamice precise, descompunerile la 25°C după schema:

$$MX_{3(S)} \rightarrow MX_{2(S)} + 1/2\ X_2 \text{ (uzual)}$$

în care M = Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, iar X = Cl, Br, J. Creșterea reactivității se datorește creșterii sarcinii nucleare; discontinuitățile Cr <Mn> Fe < Co pot fi atribuite trecerii la zero a creșterii de energie «de schimb» la trecerea de la M^{3+} la M^{2+}, după ce stratul d a devenit pe jumătate ocupat. Fluctuațiile în energiile de stabilizare a cîmpului de ligand au efect redus.

Nelson, P. G. și Sharpe, A. G., J. Chem. Soc., A, nr. 5, mai 1966, p. 501–511.

Obținerea și proprietățile tetraiodurii de diarsen. Tetraiodura de diarsen, As_2J_4, a fost obținută în stare pură prin reacția dintre arsen și iod în octohidrofenantren, la 220°C, și cristalizare fracționată din sulfură de carbon la −20°C. Tetraiodura de diarsen este foarte sensibilă la oxidare și reacționează imediat cu apa, punînd în libertate arsen. Se topește la 136–137°C și este stabilă termic pînă la 150°C. La 230°C, As_2J_4 se descompune în AsJ_3 și arsen impurificat cu iod.

Bandler, M și Stassen, H. J. Z. Anorg. Allg. Chem., **343**, nr. 5–6, apr. 1966, p. 244–258.

Descompunerea termică a triciclohexilsilanului și a triciclohexilgermaniului. Triciclohexilsilanul și triciclohexilgermaniul, după purificare prin distilare în vid, respectiv la 183°C (3 mm Hg) și 145°C (9 mm Hg), s-au descompus termic la 600–650°C și, corespunzător, la 400–450°C. Din analiza produselor de descompunere s-a dedus mecanismul descompunerii termice a celor doi compuși și s-a determinat cantitativ conținutul substanțelor rezultate.

Petuhov, G. G., Svirejeva, S. S. și Drujcov, O. N. J. Obșc., Him., **36 (98)**, nr. 5, mai 1966, p. 914–916.

Sistemul $KCl-MgCl_2-H_2O$. S-a studiat politerma solubilității în sistemul $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$, în limitele cuprinse între punctul de congelare completă și 25°C și s-a determinat domeniul de cristalizare a cristalohidratului $KCl \cdot 4\ H_2O$. A fost construită politerma de solubilitate a sistemului între −34,5°C pînă la 200°C.

Șulghina, M. P. și Harciuk, O. S. J. Neorgan. Him., **11**, nr. 5, mai 1966, p. 1 103–1 106.

Formarea și scindarea legăturii siliciu–siliciu în disilan

Kennedy, R. L., Freeman, L. P., Fox, A. P., și Ring, M. A. J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, nr. 6/7, iun. 1966, p. 1 373–1 376.

Reacția aluminiului cu hidrogen și fluorură de potasiu

Chini, P., Baradel, A. și Vacca, C. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 6, iun. 1966, p. 596–601.

SUBSTANȚE PURE-SEMICONDUCTOARE

Creșterea monocristalelor de aluminiu-fosfor din fază de vapori. Folosind procedeul de condensare din fază gazoasă, au fost obținute depuneri monocristaline de AlP, cu o grosime de 0,1 mm, pe suport de siliciu sau de arseniură de galiu. Amestecul gazos s-a obținut trecînd un curent de hidrogen și iod gazos peste aluminiu topit, iodura de aluminiu formată venind apoi în contact cu vapori de fosfor. Depunerile monocristaline de AlP erau de tip n și conțineau peste 1.10^{18} donori/cm³.

Reid, F. J., Miller, S. E. și Goering, H. L. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 5, mai 1966, p. 467–489.

Obținerea monocristalelor de oxid de beriliu. S-au obținut monocristale de oxid de beriliu de diferite forme (prismatice, filiforme, tabelare) prin vaporizarea și condensarea oxidului de beriliu într-un jet de aer umed la 1 400–1 600°C. S-a cercetat stabilitatea termică a monocristalelor; s-a stabilit că la temperaturi peste 2 200°C, acestea se fisurează pierzînd transparența. Prin cristalizarea lentă a oxidului de beriliu topit la 2 450–2 500°C se obțin formații pseudocristaline, datorite transformărilor polimorfe ale oxidului de beriliu în timpul răcirii.

Budnicov, P. P., Kușakovski, V. I., Sandulov, D. B. și Butra, F. P. Neorgan. Materiali, **2**, nr. 5, mai 1966, p. 829–832.

Purificarea zonară a azotatului de stronțiu. În vederea purificării zonare a azotatului de stronțiu impurificat cu calciu, s-a supus topirii zonare un amestec eutectic de $Sr(NO_3)_2 + KNO_3$. După trei zonări efectuate cu o viteză de 7 mm/h, conținutul de calciu a scăzut de la 0,016 la 0,004%. S-au determinat coeficienții de repartiție a impurităților la diferite regiuni de zonare, precum și influența unor impurități asupra coeficientului efectiv de repartiție.

Mohosoev, M. V. și Gotimanova, T. T. Izv. Vîșih Ucebnîh Zavedenii, Țvetn. Met., **9**, nr. 3, p. 81–84.

Studiul procesului de depunere a peliculelor epitaxiale de arseniură de galiu prin procedeul din iodură. Următorii factori se reflectă în mod esențial asupra reproductibilității rezultatelor la obținerea peliculelor epitaxiale de arseniură de galiu pe suport de arseniură de galiu: menținerea constantă a parametrilor termodinamici, structura constantă a suportului, lipsa factorilor care să favorizeze cristalizarea substanței transportate pe piesele aparaturii înainte de zona de depunere. S-a cercetat variația vitezei de depunere a peliculelor în funcție de temperatură, la suprasaturare constantă, stabilin-

du-se că viteza de depunere depinde de starea suprafeţei suportului, în perioada încălzirii acestuia la temperaturi ridicate, preliminar depunerii.

Rubailo, A. I., Rumeanţev, I. M. şi Ruzneţov, F. A. Neorgan. Materiali, **2**, nr. 5, mai 1966, p. 838–843.

Sinteza arseniurii de galiu epitaxiale în curent gazos continuu

Rubenstein, M. şi Myers, E. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 4, apr. 1966, p. 365–367.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Fabricarea unui fosfat de calciu sărac în fluor pentru alimentarea animalelor. Fosfatul de calciu este o componentă principală a amestecurilor folosite pentru alimentarea animalelor. După ce se arată posibilităţile pentru obţinerea fosfatului de calciu sărac în fluor, se descrie un procedeu prin a cărui aplicare se realizează economii de operaţie şi energie. Procedeul constă în tratarea directă a carbonatului de calciu fin granulat cu acid fosforic de extracţie, concentrat. Drept agregat de reacţie se foloseşte un amestecător elicoidal, în care carbonatul de calciu este stropit cu acidul fosforic, astfel încît, prin amestecarea intensivă a componentelor, din agregat iese un produs fărîmiţat, care este apoi uscat şi măcinat. După această metodă se pot prepara produse cu un conţinut variabil de P_2O_5 (26–38 şi chiar pînă la 39% P_2O_5 total), fără să fie necesară o filtrare. Pentru obţinerea unei sări cu mai mult de 30% P_2O_5 este bine să se adauge şi produs finit în agregatul de reacţie, pentru ca amestecarea să nu întîmpine greutăţi.

Wöckel, H. şi Riesel, W. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 7, iul. 1966, p. 417–418.

Curăţarea instalaţiilor de valorificare a căldurilor reziduale la fabricile de acid sulfuric. Generatoarele de abur care folosesc ca sursă de căldură gazele rezultate din prăjirea piritei sînt de tipul tub în tub, gazele fierbinţi circulînd prin interiorul tubului central. În cazul folosirii unor pirite cu un conţinut mai ridicat de plumb sau de arsen, în interiorul acestor schimbătoare de căldură se formează depozite solide foarte dure şi aderente ce trebuie curăţate cel puţin o dată sau de două ori pe zi, întrucît micşorează coeficientul de transfer de căldură şi măresc consumul de energie electrică necesară ventilatoarelor. Sînt descrise trei tipuri de dispozitive de curăţare experimentate succesiv şi rezultatele obţinute în industria acidului sulfuric, ca urmare a îmbunătăţirii acestor dispozitive.

Costa, Melo. F. şi Severino Pinto, A. Sulphur, nr. 64, iun.-iul. 1966, p. 24–27.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Problema fosfoghipsului. În industria îngrăşămintelor fosfatice concentrate, pentru fiecare tonă de materie primă fosfatică se obţin 1,6 t fosfoghips. În vederea valorificării acestui deşeu se propune schema tehnologică de transformare a fosfoghipsului în acid sulfuric şi ciment. Se analizează avantajele economice ale tehnologiei propuse.

Chwalibóg, H. Przemysl Chem., **45**, nr. 4, apr. 1966, p. 174–179.

Folosirea deşeurilor din industria zincului în agricultură. În vederea înlocuirii sulfatului de zinc prin materiale mai ieftine, s-a experimentat folosirea ca îngrăşămînt a deşeurilor zincoase care conţineau 20–25% Zn, circa 13% Fe, 0,5% Cu, 0,5% Mn şi circa 0,01% Cr, Ti, Mo, V. S-au experimentat atît tratarea seminţelor, cît şi introducerea directă în soluri a deşeurilor zincoase; s-a stabilit că acestea influenţează favorabil culturile de grîu, secară şi fasole furajeră.

Krotkih, T. A. Agrohimiia, nr. 5, mai 1966, p. 126–130.

Noul procedeu de fabricare a ureei — Snam Progetti. S-a construit o instalaţie pentru fabricarea ureei prin procedeul Snam, în care descompunerea carbamatului are loc într-o singură treaptă, la presiunea de 100–150 atmosfere. În comparaţie cu celelalte procedee industrializate larg, ca Stamicarbon, Chemico, Toyo şi Montecatini, procedeul Snam prezintă consumuri specifice de amoniac şi de bioxid de carbon similare (0,580 t/t şi, respectiv, 0,760 t/t), consumul de energie electrică ceva mai redus (150 kWh/t) şi consumul de abur redus la circa 60% faţă de celelalte procedee (0,9 t/t faţă de 1,5–1,9 t/t). Procedeul prezintă şi avantajul unei investiţii specifice mai reduse şi al unor cheltuieli de industrializare mai mici.

Guadalupi, M. şi Zardi, U. Nitrogen, nr. 41, mai-iunie 1966, p. 34–36.

Tendinţe moderne în dezvoltarea industriei mondiale de îngrăşăminte minerale

Unanianţ, T. P. Agrohimiia, nr. 5, mai 1966, p. 146–150.

ELECTROCHIMIE

Electrozi din tablă neporoasă. Electrozii din tablă de paladiu neporoasă sînt adecvaţi pentru celule cu combustibil, într-un domeniu larg de presiuni. Activarea atît din partea gazului, cît şi din partea electrolitului poate fi astfel mărită încît difuziunea hidrogenului prin tabla de paladiu devine etapa determinată de viteză. Rezultate mai bune decît cu paladiu s-au obţinut cu foi din aliaj de paladiu-argint (~ 27% Ag). Se descriu prepararea şi măsurarea unor asemenea foi şi se discută trei tipuri de electrozi (anodul de tablă într-o celulă cu alt combustibil decît hidrogen, electrodul neporos de oxigen şi catodul de hidrogen).

Sturm, F. şi Bersier, J. Allg. Prakt. Chem. **17**, nr. 7, iul, 1966, p. 446–449.

Depuneri de cobalt din soluţii de sulfat de cobalt şi clorură de cobalt. Depuneri electrolitice de cobalt pe substrat de cobalt au fost obţinute din patru tipuri de electroliţi, conţinînd diferite proporţii de clorură şi de sulfat de cobalt; ele au fost studiate apoi cu ajutorul microscopului electronic. În toate cazurile planurile de cristalizare fundamentale erau perpendiculare faţă de substrat. Efectuînd electroliza la temperatura camerei, la $p\mathrm{H} = 2$, din soluţiile de clorură şi sulfat de cobalt s-au obţinut depuneri cu structură cubică; depuneri similare s-au obţinut din băi de sulfat de cobalt, la $p\mathrm{H} = 1{,}0–1{,}5$.

Sard, R., Schwartz, C. D. şi Weil, R. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 5, mai 1966, p. 424–428.

Caracteristicile magnetice ale peliculelor electrolitice de Fe-Ni pentru elementele de memorie ale maşinilor de calcul. Peliculele de aliaj Fe-Ni, prezentînd anizotropie magnetică, necesare pentru elementele de memorie ale maşinilor electronice de calcul, au fost obţinute din băi de electroliză, pe bază de sulfat de nichel, sulfat de fier şi acid citric, aflate sub efectul unui cîmp magnetic. S-au cercetat parametrii electrolizei (compoziţia şi temperatura băii, densitatea de curent, caracterul suprafeţei pe care se face depunerea) şi s-au stabilit condiţiile pentru obţinerea unui aliaj cu 81% Ni şi 19% Fe.

Bénova, E. Chem. Prûmysl, **16 (41)**, nr. 5, mai 1966, p. 303–304.

Metodă electrochimică de obţinere a clorhidratului de hidroxilamină. S-a cercetat influenţa parametrilor electrolizei (concentraţia electrolitului şi a depolarizantului, temperatura, densitatea de curent catodică) asupra randamentului de curent în procesul de obţinere a clorhidratului de hidroxilamină prin procedeul de reducere electrolitică a acidului azotic în soluţie de acid clorhidric. Electroliza s-a efectuat într-o celulă cu diafragmă, cu catod de mercur şi anod de grafit. Condiţiile optime de lucru sînt: concentraţia electrolitului 220 g HCl/l şi 50 g HNO_3/l, densitatea de curent catodică — 15 A/dm^2, temperatura pînă la 20°C, agitare mecanică intensă. În aceste condiţii randamentul de curent este de 87–88%.

Korczynski, A., Dylewska, J. şi Dylewski, R. Przemysl Chem., **45**, nr. 5, mai 1966, p. 251–254.

Randamentul de curent la electroliza aluminiului

Rogoz, W. Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 5, mai 1966, p. 257–260.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Studiul proprietăţilor pirofosforice ale distilatelor din industria plumbului. Distilatele din industria plumbului, în primul rînd cele care conţin zinc metalic, constituie un material piroforic care se poate autoaprinde, chiar la un

conținut de zinc de 2%. Autoîncălzirea distilatelor de sulfură de plumb devine posibilă la un conținut de PbS de minimum 7—10%. Procesul decurge lent, crescînd treptat în intensitate și depinde într-o mare măsură de pierderile de căldură. Temperatura de autoaprindere a sulfurii de plumb în aer este de 473°C, iar în oxigen de 196°C.

Kazakov, V. N. și Şmirnov, V. I. Izv. Vîşih Ucebnîh Zavedenii, Ţvetn. Met., **9**, nr. 3, 1966, p. 46—51.

Reacțiile siliciului elementar. Aparenta rezistență a siliciului elementar se datorește unor fenomene de pasivare superficială oxidativă, prin formarea de compuși de suprafață sau descompunerea de produse de reacție. Siliciul nepasivat reacționează ca element puternic electropozitiv, în stare fin dispersă fiind pirofor și reacționînd în strat fluidizat, la temperatura camerei, cu alcooli, apă, halogenuri metalice sau organice cu formare de compuși de suprafață. În suspensie, în produsele sale de reacție și în prezență de catalizatori solubili, siliciul reacționează cantitativ, cu formare de polisilani, care în fază omogenă trec în monosilani. Prin reacția siliciului cu metanol se obțin metoxisilani ce pot fi adiționați la hidrocarburi nesaturate.

Bonitz, E. Angew. Chem. **78**, nr. 9, mai 1966, p. 475—482.

Relativ la compușii germaniului care se formează în decursul procesului de ardere a cărbunilor. În vederea ameliorării extracției germaniului din cenușa cărbunilor, s-au cercetat natura compușilor formați în cenușă, precum și randamentele de extracție a germaniului prin procedeul de leșiere cu acid sulfuric. Germaniul în cenușă apare sub formă de bioxid de germaniu și germanați (în special silicogermanați), iar în soluție trece numai sub formă de compuși oxigenați ai germaniului tetravalent.

Şpirt, M. I., Iurovski, A. Z. și Sendulskaia, T. I. Ţvetn. Metalli, **39**, nr. 3, mart. 1966, p. 60—62.

Clorurarea ilmenitelor egiptene. S-au clorurat în laborator două tipuri de ilmenite, conținînd 41,2% TiO_2 și 39,2% Fe și, respectiv, 45,7% TiO_2 și 39% Fe. S-a cercetat influența temperaturii (între 700 și 1 000°C), a vitezei de trecere a gazului și a raportului Cl_2/CO și s-au centralizat în tabele datele care indică regimul de lucru optim și dovedesc că astfel de ilmenite se pot clorura în mod satisfăcător.

Kamal Hussein, M. și Saba, A.E.A. Neue Hütte, **11**, nr. 5, mai 1966, p. 267—271.

Extracția complecșilor de cobalt cu oxizi în prezența tributilaminei. Complecșii tributilaminocitrici ai cobaltului se extrag bine cu alcool amilic, maximul extracției plasîndu-se în domeniul de $pH = 5-7$; raportul molar amină/cobalt în compușii extrași variază între 3 și 4, funcție de concentrația tributilaminei. Complecșii tributilaminotartrici nu se extrag bine cu alcool amilic; tot așa și complecșii tributilaminocitrici nu se extrag bine cu cloroform.

Piatniţki, I. V. și Harcenko, R. S. Ukr. Him. J., **32**, nr. 5, mai 1966, p. 503—507.

Extracția uraniului (VI) din soluții de acid clorhidric de către amine alifatice cu catenă lungă

Sato, T. J. Appl. Chem., **16**, nr. 5, mai 1966, p. 143—148.

CHIMIE ORGANICĂ

Autooxidarea α-metilstirenului în prezența unei sări metalice. A fost studiată, din punctul de vedere al vitezei și produselor, autoxidarea α-metilstirenului, inițiată de azo-bis-izobutironitril, în prezența unui naftenat. Energia de activare totală este de 19,7 kcal/mol. S-a constatat că, în majoritatea cazurilor, sărurile metalice au un efect de întîrziere asupra vitezei de oxidare. Astfel, naftenații de mangan și de cupru au o acțiune de întîrziere, independent de concentrația acestor săruri; o creștere a concentrației lor duce la o descreștere continuă a vitezei de oxidare. Efectul naftenatului de cobalt diferă de cel al catalizatorilor de cupru sau mangan, în sensul că viteza de oxidare crește cu creșterea concentrației sării de cobalt, atingînd un maxim la $3{,}4 \times 10^{-3}$ mol/mol naftenat de cobalt, după care descrește rapid la o ulterioară, chiar mică, creștere a catalizatorului.

Produsele de oxidare sînt acetofenona, formaldehida, oxidul de α-metilstiren și poliperoxidul de α-metilstiren.

În general, sărurile metalice influențează în mică măsură produsele de reacție, cu excepția naftenatului de cobalt, care cauzează producerea unui randament ridicat în oxid de α-metilstiren, produs care în prezența altor naftenați sau în absența lor se formează în cantitate mică.

De asemenea, a fost urmărit efectul temperaturii, al presiunii de oxigen și al timpului de reacție asupra vitezei și produselor de oxidare.

Niki, E. și Kamiya, Y. Bull. Soc. Chem. Japan, **39**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 095—1 101.

Mecanismul topirii alcaline a acidului benzensulfonic. Folosindu-se benzensulfonat de sodiu marcat cu ^{14}C în poziția 1 la topirea alcalină (cu hidroxid de potasiu, la 320—350°C, timp de 5 min.) și determinîndu-se distribuția radioactivității izotopului ^{14}C în fenolul rezultat, s-a constatat că, practic, toată activitatea acestui izotop se găsește în poziția 1 a acidului benzensulfonic, ceea ce dovedește că nu a avut loc o migrare a ^{14}C inițial marcat în poziția 1. În continuare s-a tratat acid benzensulfonic cu hidroxid de potasiu îmbogățit cu ^{18}C (% atomi de ^{18}O: 1,33); fenolul obținut conține aceeași concentrație de ^{18}O (% atomi de ^{18}O: 1,35). Aceste rezultate au dovedit că mecanismul topirii alcaline a acidului benzensulfonic este de tipul SN2 aromatic simplu.

Oae, S., Furukawa, N., Kise, M. și Kawanishi, M. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 212—1 216.

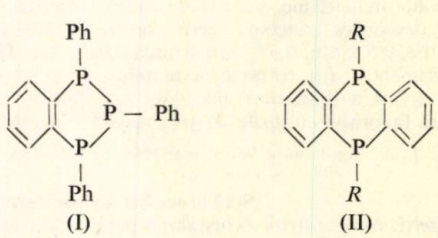
Reacția epoxizilor cu dimetilsulfoxid. Trecînd aer printr-o soluție de epoxid în dimetilsulfoxid încălzită pe baie de abur se obțin α-hidroxicetone, cu randamente de 65—90%. Pornind de la stirenoxid se obține fenacilalcool, de la ciclohexenoxid, 2-hidroxiciclohexanonă, iar de la 1,2-epoxioctan se obține 1-hidroxi-2-octanona. Nu se observă consum de oxigen; dimetilsulfoxidul trece în dimetilsulfură. În același timp, în absența oxigenului nu are loc reacția. Efectuarea reacției cu randament de 40—50% în prezența hidroperoxidului de *terț*-butil sugerează un mecanism inițial radicalic.

Tsuji, T. Tetrahedron Letters, nr. 22, iun. 1966, p. 2 413—2 414.

Sinteza și proprietățile amidelor acizilor fosforoși ciclici. S-au sintetizat dialchilamidele acidului glicolfosforos și a omologilor acestuia. S-a stabilit că dialchilamidele acizilor etilenglicolfosforos și propilenglicolfosforos adiționează sulf și seleniu, formînd dialchilamidele acizilor glicoltiofosforic, respectiv glicolselenofosforic și se oxidează dînd dialchilamidele acidului glicolfosforic și a omologilor acestuia.

Abramov, V. S. și Drujina, Z. S. J. Obsc. Him. **36 (98)**, nr. 5, mai 1966, p. 923—930.

Sinteza, structura și reacțiile 1,2, 3-trifenil-1,2,3-trifosfaindanului, un nou sistem heterociclic. O nouă sinteză a sistemului 5,10-dehidrofosfantrenic. Prin reacția butillitiului cu fenilfosfina se obține fenildilitiofosfina, care reacționează cu *o*-bromiodbenzen și *o*-diiodbenzen, pentru a da 1,2,3-trifenil-1,2,3-trifosfainden (I):



(I) (II)

și 5,10-difenilfosfantren (II), a căror structură și reacții (formare de mono- și polisulfuri etc.) sînt descrise.

Mann, F. G. și Pragnell, M. J. J. Chem. Soc. C, nr. 10, mai 1966, p. 916—921.

Nitrofenoli din reacţia hidroperoxidului de cumen cu acid azotic sau cu bioxid de azot. Reacţia hidroperoxidului de cumen cu bioxid de azot în tetraclorură de carbon sau cloroform, sau cu acid azotic în aceeaşi dizolvanţi sau în cumen, dă nitrofenoli şi acetonă, cu randamente de pînă la 80%, alături de mici cantităţi de α-metilstiren şi acetofenonă. La cantităţi de agent de nitrare aproximativ echivalente, amestecul conţine 35—50% *o*-nitrofenol; la exces de agent de nitrare, *p*-nitrofenolul se nitrează selectiv la 2,4-dinitrofenol şi 2,4,6-trinitrofenol, *o*-nitrofenolul rămînînd neschimbat. Se descrie analiza spectrofotometrică a amestecului de nitrofenoli.

Olson, D. H. şi Starms, P. W. J. Org. Chem., **31**, nr. 5, mai 1966, p. 1 469—1 471.

Structura moleculară a ferocenului. Prin studii de difracţie electronică a vaporilor de ferocen la 140°C s-a dedus structura sa moleculară; molecula liberă are o configuraţie de echilibru eclipsată (D_{5h}), cu o barieră redusă (1,1 kcal/mol) la rotaţia internă. Principalii parametri moleculari sînt C—C, 1,431 ± 0,005 Å; Fe—C, 2,058 ± 0,005 Å, C—H, 1,122 ± 0,020 Å. Legăturile C—H par a fi îndoite cu circa 5° în afara planului ciclului C_5 spre atomul de Fe.

Bohn, R. K. şi Haaland, A. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 5, mai 1966, p. 470—476.

Cercetarea reacţiilor secundare care au loc în procesul de oxosinteză

Alekseeva, K. A., Libina, D. L., Rudkovskii, D. M. şi Trifel, A. G. Neftehimiia, **6**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 458—462.

O nouă metodă de obţinere a etanolaminei din oxid de etilenă şi amoniac

Ropuszynski, S., Bogdal, S., Staroojciec, O. şi Mularczyk, E. Przemysl Chem., **45**, nr. 5, mai 1966, p. 276—278.

Prepararea şi proprietăţile compuşilor organo-magnezieni în benzen. I. Compuşi *n*-amilmagnezieni

Glaze, V. H. şi Selman, C. M. J. Organometal. Chem., **5**, nr. 5, mai 1966, p. 477—480.

Reacţii de ciclizare cu oxid de carbon

Talbe, J. Angew. Chem., **78**, nr. 10, mai 1966, p. 332—544.

Progrese recente în sinteza aldehidelor. Aldehidele ocupă o poziţie centrală în seria nivelurilor de oxidare a compuşilor organici.

Aldehidele pot reacţiona ca electrofile, iar prin eliminarea unui proton α ele pot deveni anioni nucleofili. Această comportare face ca aldehidele să devină intermediari importanţi în multe sinteze organice. Se face o trecere în revistă amănunţită a progreselor realizate în ultimii ani în domeniul sintezei aldehidelor. Toate reacţiile analizate sînt sistematizate în următoarele opt grupe: hidroliza şi hidratarea, oxidarea fără modificări în restul moleculei, reducerea acizilor carboxilici şi a derivaţilor lor, adiţia unuia, a doi, a trei şi a patru atomi de carbon, transpoziţii moleculare.

Carnduff, J. Quart. Revs. (London) **20**, nr. 2, 1966, p. 169—189.

Influenţa diferitelor resturi *N*-acilice asupra racemizării în sintezele de peptide

Determann, H., Heuer, J., Pfaender, P. şi Reinartz, M.L. Ann. Chem., **694**, iun. 1966, p. 190—199.

PETROCHIMIE

Alchilarea fenolilor cu compuşi cu două funcţii. XII. Alchilarea catalitică a orto- şi paracrezolilor cu butadienă. În reacţia *o*- şi *p*-crezolilor cu butadienă, în prezenţă de catalizatori acizi ($ZnCl_2$ depus pe alumină, cationit KU-1 şi acid etilsulfuric) se obţin mono- şi dialchenilcrezoli cu catenă laterală alilică, rezultînd în special din adiţie 1,4, cu mici cantităţi de produse de adiţie 1,2. În reacţii ulterioare de ciclizare se formează cumarani şi cromani. Alchilarea *p*-crezolului la 120—150°C, în prezenţa catalizatorilor menţionaţi, duce, cu randament de 50—70%, la *o*-crotil-*p*-crezol (4—20%), dicrotilcrezol (2—17%), metiletilcumaran (10—30%) şi dimetilcroman (8—22%), alături de cantităţi variabile de produse cu puncte de fierbere înalte. De la *o*-crezol se obţin 25—40% crotilcrezol şi 10—25% dicrotilcrezol.

Viktorova, E. A., Şuikin, N. I. şi Carahanov, E. A. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Him., nr. 5, mai 1966, p. 915—919.

Alchilarea ciclanilor, oxaciclanilor şi aralcanilor. Se prezintă date recente în legătură cu o serie de reacţii de alchilare. La alchilarea ciclanilor în prezenţa catalizatorilor acizi, compoziţia produselor de reacţii depinde de structura ciclanului şi caracterul catalizatorului; de exemplu, la alchilarea ciclohexanului cu etilenă în prezenţă de $AlCl_3$ se formează etilciclohexan, dimetilciclohexan, tetrametilciclohexan şi hexametilciclohexan. Se mai discută alchilarea aralcanilor în prezenţa catalizatorilor bazici şi alchilarea termică sau cu iniţiatori a ciclanilor, oxaciclanilor şi aralcanilor.

Şuikin, N. I. şi Lebedev, B. L. Usp. Him., **35**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 047—1 061.

Obţinerea butadienei în condiţii avantajoase printr-un nou procedeu de distilare extractivă. Prin folosirea dimetilformamidei ca dizolvant la extracţia butadienei dintr-un amestec de hidrocarburi, investiţiile se reduc cu 20—30%, iar cheltuielile de fabricaţie cu 60—70% în comparaţie cu procedeele uzuale folosite, datorită renunţării la o instalaţie de hidrogenare a acetilenelor şi a consumului de abur redus la jumătate. Aplicat industrial la o instalaţie de 30 000 t/an, procedeul Geon foloseşte ca materie primă subprodusul unei instalaţii de piroliză destinate obţinerii etilenei. În fracţiunea C_4 rezultată, concentraţia de butadienă variază între 10 şi 30%. Noul procedeu constă dintr-o dublă distilare extractivă, din care butadiena se recuperează în proporţie de peste 98%. Consumul de abur este de 4 t/t butadienă. Pentru evitarea posibilităţii de polimerizare a dimetilformamidei la temperaturi ridicate, acesteia i se adaugă un aditiv special.

Yoshimura, T. Chem. Eng., **73**, nr. 10, mai 1966, p. 134—136.

Noi tendinţe în dezvoltarea petrochimiei. Cu obţinerea produselor chimice pe bază de ţiţei a început industria petrochimică americană după primul război mondial. Primul produs petrochimic a fost etilenglicolul obţinut din etilena din gazele de cracare. În Europa, de abia după cel de al doilea război mondial, ţiţeiul şi apoi gazele naturale au devenit materia primă pentru industria chimică. Astăzi, 3,5% greutate din producţia de ţiţei şi 7—8% din cea de gaze naturale sînt folosite pentru obţinerea de produse petrochimice. Se arată producţia diferitelor produse petrochimice, indicîndu-se cele mai noi date statistice. Deosebită atenţie se acordă fibrelor sintetice, materialelor plastice, cauciucului sintetic şi în special, problemei obţinerii proteinelor din hidrocarburile parafinice normale din ţiţei.

Asinger, F. Allg. Prakt. Chem., **17**, nr. 7, iul. 1966, p. 438—445.

Izomerizarea dublei legături la hidrocarburi monoolefinice. II. Izomerizarea catalizată de acizi a dublei legături la monoolefine

Asinger, F. şi Fell, B. Erdöl Kohle, **19**, nr. 4, apr. 1966, p. 258—264.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Acrilonitril din propilenă, amoniac şi oxigenul atmosferic. Se descrie o instalaţie-pilot pentru prepararea acrilonitrilului din propilenă, amoniac şi oxigenul atmosferic:

$$CH_3—CH=CH_2 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow CH_2=CH—CN + 3H_2O$$

Procesul este condus la temperaturi de circa 450°C, într-un reactor cu strat fix, folosind drept catalizator un amestec de oxizi de bismut, molibden şi siliciu. Gradul de conversie a propilenei ajunge pînă la 70%, în funcţie de condiţiile de lucru, natura chimică a catalizatorului şi raportul reactanţilor. Prin prelucrarea produselor de reacţie în mai multe faze s-a obţinut un acrilonitril de puritate suficient de mare pentru a putea fi utilizat la polimerizare.

Schonbeck, R. Konig, H. Krzemicki, K. şi Kahofer, L. Chem. Ing.-Tech., **38**, nr. 7, iul. 1966, p. 701.

Procedee de nitrare a hidrocarburilor aromatice. Se descriu cîteva procedee moderne de nitrare a hidrocarburilor aromatice, aplicate industrial, şi condiţiile de lucru în procesele de nitrare în reactoare prevăzute cu dispozitive de amestecare şi cu funcţionare continuă, precum şi în reactoarele tubulare. În continuare se analizează modul în care diferiţii factori, ca: amestecarea, temperatura, durata de contact dintre cele două medii de reactanţi, compoziţia amestecului sulfonitric şi raportul între faza acidă şi cea organică, influenţează randamentul de nitrare. În încheiere se analizează procedeele de nitrare care folosesc ca agent de nitrare numai acidul azotic şi se fac unele propuneri privind îmbunătăţirea acestor procedee.

Albright, L. Chem. Eng., **73**, nr. 10, mai 1966, p. 161–164.

Dezvoltări recente în domeniul sintezei hidrocarburilor din oxid de carbon şi hidrogen. După ce se prezintă stadiul actual de dezvoltare a sintezei hidrocarburilor din oxid de carbon şi hidrogen, insistîndu-se asupra procedeelor cu pat fix şi cu pat fluidizat, sînt discutate cele mai importante tipuri de catalizatori pentru hidrogenarea oxidului de carbon şi domeniile lor optime de temperatură şi de presiune. În continuare sînt arătate cele mai noi lucrări din domeniul sintezei polimetilenei, o parafină macromoleculară obţinută la temperaturi sub 150°C şi presiuni ridicate, din oxid de carbon şi hidrogen, folosind catalizator de ruteniu. Acest material plastic prezintă mare asemănări cu polietilena Ziegler de presiune joasă. Se discută mecanismul de reacţie a sintezei polimetilenei.

Pichler, H. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 7, iul. 1966, p. 392–396.

Compoziţia fracţională a parafinelor pentru oxidarea la acizi graşi

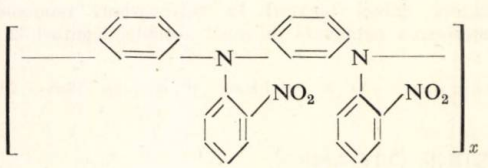
Igonin, P. G., Bogdanov, N. F., Svitkin, V. V., Paşenko, M. A. şi Sleptov, In. S. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 5, mai 1966, p. 19–22.

Peroxizii organici — produse importante ale industriei chimice moderne. Se prezintă o sinteză asupra producţiei mondiale de peroxizi organici, care este în creştere continuă. Se dau principalele metode de sinteză pentru hidroperoxizii alchilici, peroxizii dialchilici, peresterii diacilici, peresterii aldehidelor şi cetonelor.

Gasytych, D., Kulicki, Z. şi Walczyk, W. Przemysl. Chem., **45**, nr. 5, mai 1966, p. 239–243.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Polimerizările catalitice ale nitrobenzenului şi anilinei. Refluxarea nitrobenzenului la temperatura de fierbere peste fericianură sau ferocianură de cupru dă, cu randamente de 50%, un polimer de triarilalină cu structura presupusă:



cu formare de O_2 şi N_2 în raport 2:1, de nitrobenzen şi, probabil, de fenilhidroxilamină. În prezenţa oxidului de platină, anilina dă un polimer cu structura corespunzînd la un amestec de legături diaril- şi triarilaminice.

Sigal, P., Masciantonio, P. şi Fugassi, P. J. Polymer Sci. A1, **4**, nr. 4, apr. 1966, p. 761–769.

Influenţa presiunii asupra polimerizării radicalice a stirenului în soluţie. 1. Polimerizarea în benzen, aldehidă butirică şi amestecurile lor. Se studiază influenţa presiunii asupra vitezei şi gradului mediu al polimerizării stirenului în soluţie benzenică de aldehidă butirică şi amestecurilor, la 50°C, şi în prezenţa azo-bis-izobutironitrilului. Viteza şi gradul mediu de polimerizare în soluţie benzenică cresc la ridicarea presiunii de la 1 la 2 000 kg/cm² de 4,2, respectiv 6,5 ori. Cu creşterea conţinutului de aldehidă, efectul presiunii scade. Efectul de volum de activare (+ 7,4 cm³/M) este apropiat de cel al descompunerii iniţiatorului (+ 9,4 cm³/M). Constanta de viteză a creşterii catenei la polimerizarea în benzen-aldehidă butirică creşte într-o măsură mai mare (la creşterea concentraţiei de aldehidă) decît constanta de viteză de transfer de lanţ către aldehidă.

Julin, V. M., Gonikberg, M.G. şi Zagorbinina, V. N. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 5, mai 1966, p. 827–832.

Spectrele în infraroşu şi conformaţia catenelor polioximetilenei. Cercetîndu-se în infraroşu spectrele polioximetilenei, în domeniul 400–3 600 cm^{-1} s-au descoperit o serie de noi benzi de absorbţie, situate la 985, 1 130 şi 2 850 cm^{-1}. Benzile se datoresc oscilaţiilor catenei polioximetilenei în conformaţia lor de «zig-zag plan», acest fenomen observîndu-se la temperaturi cuprinse între −78 şi −150°C. Această conformaţie este, probabil, predominantă în zonele amorfe ale polimerului. S-a studiat influenţa structurii fazice a eşantionului asupra spectrului de oscilaţie al polioximetilenei.

Oleinik, E. F. şi Enikolopian, N. S. Vîsokomolekul. Soedin. **8**, nr. 4, apr. 1966, p. 583–589.

Unele caracteristici ale plastifierii şi stabilizării policlorurii de vinil cu oxizii hexahidroftalaţilor. Dibutil- şi di-2-etilhexil-4,5-epoxihexahidroftalatul au o capacitate de plastifiere asupra policlorurii de vinil de acelaşi ordin cu cea a dioctilftalatului. Dibutil- şi di-2-etilhexil-4,5-epoxihexahidroftalatul sînt foto- şi termostabilizanţi pentru PVC. S-a stabilit că dehidroclorurarea termică a PVC are loc conform mecanismului relaţiilor de ordinul unu şi că introducerea stabilizatorilor scade ordinul reacţiei.

Zavarova, T. B., Minsker, K. S., Fedoseeva, G. T., Teplov, B. F., Ardasnikova, V. D. şi Kutsenko, A. I. Vîsokomolekul, Soedin., **8**, nr. 4, apr. 1966, p. 599–603.

Studiul roentgenografic al influenţei temperaturii asupra structurii moleculare a polipropilenei. Cercetarea roentgenografică a influenţei temperaturii asupra structurii moleculare a polipropilenei izotactice cu diferite structuri moleculare a arătat că la temperaturi de peste 75°C are loc o transformare a structurii moleculare paracristaline, cu stabilitate redusă, a polipropilenei izotactice, într-o structură moleculară monoclinică, termostabilă. Polipropilena termostabilă monoclinică nu suferă modificări importante de structură pînă la 160°C, după care începe o topire treptată a sistemului cristalin, ce se manifestă pe roentgenograme printr-un inel difuz, caracteristic pentru structuri amorfe.

Rak, J. Chem. Zvesti, **20**, nr. 5, mai 1966, p. 379–390.

Automatizarea procesului de polimerizare a etilenei de joasă presiune

Verhorubov, B. A. Plasticeskie Massî, nr. 5, 1966, p. 27–28.

Polimerizarea stereospecifică a α-metilstirenului cu catalizatori Friedel-Crafts

Ohsumi, Y., Hîgashimura, T. şi Okamura, S. J. Polymer Sci. A1, **4**, nr. 4, apr. 1966, p. 923–932.

Polimerizarea acidului metacrilic la presiuni moderate

Riabov, A. V., Pogarelko, V. Z., Bort, L. N., Baiuşkina, A. J. şi Karghin, V. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **168**, nr. 3, mai 1966, p. 603–605.

Sinteza şi studiul proprietăţilor fizico-chimice ale ftalocianinelor polimerizate

Cerkasina, L. G. şi Berlin, A. A. Vîsokomolekul. Soedin., **8**, nr. 4, apr. 1966, p. 627–634.

COLORANŢI

Sinteza *p*-aminostirenului, azometinelor şi coloranţilor azoici conţinînd grupe vinilice. Prin dehidrobromurarea bromhidrinei *p*-nitrostirenului se obţine *p*-nitrostirenoxid, prin a cărui reducere se formează *p*-aminofeniletanol, care se deshidratează uşor la *p*-aminostiren. Reducerea se poate face cu praf de zinc în mediu de soluţie de clorură de calciu, cu hidrat de hidrazină şi nichel Raney, precum şi cu hidrogen şi cărbune platinat. Prin hidrogenarea *p*-nitrostirenoxidului în anhidridă acetică se obţine acetatul de β-(*p*-diacetilaminofenil)

etil. Se descrie de asemenea obținerea unor azometine și azocoloranți conținînd grupări vinilice [1-fenil-3-metil-4-(4′-vinilbenzenazo)-pirazolon-5, 1-(4′-vinilbenzenazo-2-hidroxinaftalina, 4′-vinil-2-hidroxi-3-carboxiazobenzen, 4′-dimetilaminobenzal-4-vinilanilina etc.)].

Siniavski, V. G., Turbina, A. I. și Romankevici, M. I. Ukr. Him. J., **32**, nr. 5, mai 1966, p. 489–493.

Proprietățile și evaluarea agenților de strălucire fluorescentă. Se prezintă proprietățile soluțiilor unor agenți de strălucire fluorescentă (agenți optici de albire) tip Unitex în diverși dizolvanți: spectrele de absorbție la 325–475 mμ, relațiile între concentrație și fluorescență, spectrele de fluorescență, efectul ionilor de calciu asupra fluorescenței. Se dau curbele de reflectanță în vizibil și ultraviolet pentru fibre naturale, artificiale și sintetice netratate și tratate. Se descriu metodele de analiză (cromatografie de hîrtie și de strat subțire, diagrame de cromaticitate).

Lanter, J. J. Soc. Dyers Colourists, **82**, nr. 4, apr. 1966, p. 125–132.

COROZIUNE

Acțiunea hidrogenului asupra oțelurilor bimetalice. Au fost supuse încercărilor epruvete din oțeluri bimetalice, unele în formă tubulară, la care stratul interior era din oțel inoxidabil 1H18N9T, la presiunea de hidrogen de 50 kgf/cm² și temperatură de 530°C, timp de 4 500 ore; altele, în formă de plăci, au fost ținute în autoclavă la aceeași presiune de hidrogen la temperatură de 450–500°C, timp de 4 000 ore, și la 530°C, timp de 1 000 ore. Încercările au dus la concluzia că oțelul bimetalic 12 MH + 1H18N9T la un anumit raport al grosimilor stratului de bază și al straturilor de acoperire poate fi utilizat pentru confecționarea aparaturii necesare în procesele de desulfurare hidrogenantă și de reformare, la presiuni de 50 kgf/cm² în gazele cu hidrogen și la temperaturi de pînă la 530°C, precum și în alte procese în condiții asemănătoare.

Kolgatin, N. N., Teodorovici, V. P. și Dereabina, V. I. Him. i Neft. Mașinostr. nr. 5, mai 1966, p. 12–14.

Coroziunea aliajelor de cupru-zinc sub acțiunea curentului alternativ

Marșakov, I. K., Zavrajina, V. I. și Mihailovski, I. N. Izv. Visșih Ucebnih Zavedenii, Țvetn. Met., 9, nr. 3, p. 144–147.

Pasivarea fierului în prezența ionilor de pertechnat și cromat

Cartledge, G. H. J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 4, apr. 1966, p. 328–333

LACURI ȘI VOPSELE

Aderența unor filme din rășini aminoalchilice. Aderența unor filme se stabilește în mod obișnuit prin metoda Erichsen sau metoda cercetării secțiunii reticulare; valoarea datelor astfel obținute este însă limitată de diferiți factori legați de aderență și duritate. De aceea, pentru determinarea aderenței reale a unor filme din rășini aminoalchilice s-au efectuat măsurători exacte din punct de vedere chimic (forfecare la șoc și coborîre). De asemenea au fost efectuate măsurători de densitate, coeficient de dilatare și grad de umflare. Aceste rezultate sînt discutate în ceea ce privește polaritatea și viscoelasticitatea. Urmărindu-se și relația dintre aderență și energia de coeziune sau tensiunea reziduală, s-a stabilit că o creștere a energiei de coeziune și o micșorare a tensiunii reziduale măresc aderența.

Ueki, K. și Takahashi, S. Farbe Lak, **72**, nr. 8, aug. 1966, p. 742–746.

Comportarea vopselelor la temperaturi extrem de scăzute

Berger, W. Farbe Lak, **72**, nr. 8, aug. 1966, p. 758–759.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Detergenții amfoteri cu acțiune bactericidă, fungicidă și vinicidă. Detergenții amfoteri sînt combinații cu acțiune dezinfectantă și cu acțiune superficial activă. Astfel, de exemplu, dodecil-di(aminoetil)glicina poate fi folosită cu succes acolo unde se pun condițiile existenței unui larg spectru de acțiune microbicidă, bune proprietăți de spălare, netoxicitate și lipsă de miros. Față de cele mai importante microorganisme, acest detergent amfoter manifestă puternice acțiuni bactericide, respectiv germicide.

Aplicarea detergenților amfoteri se face cu economie de timp și energie, folosind aparate de adăugare după principiul Venturi. Aceste aparate sînt legate, de obicei, de conducta de apă și stabilesc în mod automat concentrația dorită de dezinfectant. Încăperi, mese, obiecte etc. pot fi dezinfectate cu ușurința, legînd de rezervorul cu detergent amfoter un furtun prevăzut cu duș.

Kornfeld, F. Fette-Seifen. Anstrichmittel, **68**, nr. 7, iul. 1966, p. 563–569.

Cele mai importante substanțe active în detergenți sintetici

Bartha, B. Magy. Kém. Lapja, **21**, nr. 6, iul. 1966, p. 319–324.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Tratament antistatic pentru polistiren prin sulfonare de suprafață. Sulfonarea produce suprafețe antistatice pe obiecte din polistiren prin crearea de căi conductoare de disipare a sarcinii. Prezența grupelor sulfonice singure conferă o rezistivitate de suprafață redusă, dar efectul este considerabil întărit de absorbție de vapori de apă. Metodele de sulfonare descrise (tratare cu SO_3 vapori, cu vapori de acid clorsulfonic etc.) produc suprafețe antistatice cu duritate satisfăcătoare și cu transparență optică, cu caracter permanent; imersia în acid sulfuric duce la suprafețe ce se deteriorează în testele implicînd spălarea cu apă.

Andrews, J. M. și Collins, A. H. J. Appl. Chem., **16**, nr. 5, mai 1966, p. 139–142.

Sinteza și modificarea polimerilor filabili ai acrilonitrilului care conțin catene vinillactamice. Prin studierea cineticii descompunerii hidrolitice a ciclurilor lactamice ale polivinillactamelor în medii acide și bazice s-a constatat că vitezele de hidroliză în mediile menționate sînt practic egale pentru concentrații egale de catalizator. Viteza de reacție în alcool este mai mare decît în mediu apos. Viteza de hidroliză a compușilor penta-, hexa- și heptapolivinillactamici nu depinde de gradul penta-hexa-hepta al ciclului. A fost efectuată sinteza copolimerilor filabili ai acrilonitrilului cu vinilcaprolactamă și a fost studiată saponificarea lor parțială cu formarea în macromoleculă a catenelor acidului vinilaminocapronic. Peliculele și firele obținute din copolimerii parțial saponificați ai acrilonitrilului și ai vinilcaprolactamei au proprietăți fizico-mecanice satisfăcătoare, se vopsesc bine cu coloranți acizi și bazici și au o hidrofilie ridicată.

Kudreavțev, G. I. Rassolova, F. A., Romanova, T. A., Jarkova, M. A. și Vasilieva-Sokolova, F. A. Him. Volokna, nr. 3, 1966, p. 12–15.

Proprietățile reologice ale policlorurii de vinil plastifiate. În urma unor cercetări privitoare la viscozitatea policlorurii de vinil cu diferite mase moleculare, plastifiate cu dimetilformamidă, ciclohexanonă și acetofenonă, în intervale de concentrații ale polimerului de 40–60% și la diferite temperaturi, s-a constatat că tensiunile de forfecare ale sistemelor menționate nu se supun legii lui Newton. S-a constatat, de asemenea, că dimetilformamida are o activitate plastifiantă mai mare față de aceea a ciclohexanonei și a acetofenonei pentru soluțiile cu concentrații de 50 și 60% PVC. În cursul cercetărilor au fost studiate și proprietățile termomecanice ale PVC plastifiat cu dimetilformamidă și ciclohexanonă.

În urma cercetării proprietăților reologice ale PVC plastifiat cu dizolvanții studiați, s-a ajuns la concluzia că viscozitatea acestor sisteme la temperaturi de 130–140°C are o importanță relativ redusă, ceea ce permite ca aceste soluții să poată fi prelucrate în fire la mașinile cu șurub fără de sfîrșit.

Zaharov, V. S., Smeakina, N. S. și Konkin, A. A. Him. Volokna, nr. 3, 1966, p. 15–17.

Structura şi unele proprietăţi fizice ale policlorurii de vinil polimerizate la diferite temperaturi

Nakajima, A., Hamada, H. şi Hayashi, S., Makromol. Chem., 95, iun. 1966, p. 40–51.

Polimerizarea caprolactamei. I. Studii de echilibru la sistemul caprolactamă/hexametilendiamină/policapramidă.

Carver, F.W.S. şi Hollingsworth, B. L. Makromol. Chem., 95, iun. 1966, p. 135–142.

Studii asupra cristalizării polietilentereftalatului prin analiză termică diferenţială. Consideraţii speciale asupra celor două vîrfuri exotermice din termograma cristalizării

Mitsuishi, Y. şi Ikeda, M. J. Polymer Sci A–2, 4, nr. 2, apr. 1966, p. 283–288.

Noi polimeri filabili

Koton, M. M. Him. Volokna, nr. 3, 1966, p. 1–10.

ELASTOMERI

Polimerizarea 1,3-pentadienei sub influenţa butillitiului. Se studiază polimerizarea *cis*- şi *trans*-1,3-pentadienei în soluţii de *n*-hexan, dietileter şi tetrahidrofuran, în prezenţa butillitiului, la concentraţii de monomer 0,6–3,6 mol/l, de iniţiator 2.10^{-4} – $1,6.10^{-2}$ mol/l şi în intervalul de temperatură 30–80°C. În hexan, cinetica polimerizării este de ordinul 1 faţă de concentraţia monomerului, dar de un ordin complex faţă de iniţiator, intervenind şi echilibrul, asociaţia de iniţiator, polimerul radicalic. La polimerizarea în eter sau tetrahidrofuran, intervine efectul disociativ al dizolvantului modificînd cinetica la ordinul 1 faţă de monomer şi butillitiu, cu o energie de activare cu 2–3 kcal mai mică decît în cazul hexanului.

Afanasiev, I. D., Livşit, I. A. şi Petrov, G. N. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **168**, nr. 1, mai 1966, p. 95–97.

Reticularea metilvinilsiliconilor cu peroxizi organici. Peroxidul de 1,4-diclorbenzoil utilizat în mod uzual pentru reticularea cauciucurilor siliconice, lasă un reziduu acid în vulcanizat. Din variaţia proprietăţilor vulcanizatelor în intervalul 20–250°C, rezultă că 2,5-dimetil-2,5-di-*terţ*-butilperoxihexanul este superior, dînd polimerul cu proprietăţi optime şi cu cel mai redus ciclu tehnologic (24 ore la 250°C).

Thomas, D. K. Polymer, 7, nr. 5, mai 1966, p. 243–250.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Structura celor patru izomeri ai atractantului de insecte Trimedlure. Atractantul de insecte Trimedlure, utilizat pentru detectarea infestaţiilor incipiente cu *Ceratitis capitata* (Wiedemann), constă din patru izomeri de 2-metil-4-(sau 5-)-clorciclohexancarboxilat de *terţ*-butil şi se obţine prin adiţia acidului clorhidric la dubla legătură a acidului *trans*-6-metil-3-ciclohexencarboxilic, urmată de reacţie cu izobutilena. Produsul comercial a fost separat prin cristalizare şi cromatografie de gaze preparativă. Izomerul cu substituenţii în următoarele relaţii COO*R*–CH_3 1,2-*trans* (e, e) şi COO*R*–Cl-1,4-*cis* (e, a) este înalt activ, în timp ce izomerul cu ultima pereche de substituenţi în relaţia 1,4-*trans* (e, e) este inactiv.

McGovern, T. P. şi Beroza, M. J. Org. Chem., **31**, nr. 5, mai 1966, p. 1 472–1 477.

Infectarea apelor cu pesticide. Pesticidele organice, din ce în ce mai mult utilizate pentru protecţia agricolă, infectează apele. Dînd o toxicitate variabilă, în funcţie de natura lor, ele pot deveni periculoase, datorită efectului cumulativ în organismele vii. Măsurarea infectării apelor curgătoare comportă trei faze: extracţia, concentrarea şi dozarea. Sînt examinate diferitele tehnici care permit determinarea conţinutului în pesticide în apele de consumaţie.

Lerenard, A. Chim. Ind. (Paris), **95**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 319.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cantitativă prin cromatografie de gaze a conţinutului de divinilbenzen tehnic. Se separă preparativ constituenţii divinilbenzenului tehnic folosind o coloană de 5,2 m, cu diametrul de 27,5 mm, umplută cu unsoare de vid R (Leybold) 20%, pe kiselgur, la 145°C, folosind drept detector o celulă de conductibilitate termică. Pe substanţele astfel izolate (*m*- şi *p*-izomeri ai divinil- şi viniletilbenzenului) se determină factorii de corecţie specifici pentru separarea analitică pe coloană de 2,5 m, umplută cu 2,0 g Bentone – 34, 1,30 g ulei de silicon DC–550 şi 40 g kiselgur, cu heliu drept gaz purtător. Metoda are o precizie de 1–2% şi este foarte rapidă.

Blasius, E. şi Lohde, H. Talanta, **13**, nr. 5, mai 1966, p. 701–707.

Analiza prin cromatografia de gaze a iniţiatorilor şi monomerilor vinilici în răşinile poliesterice. *N,N'*-Dimetilanilina şi *N,N'*-dietilanilina pot apărea alături de naftenatul sau caprilatul de cobalt ca iniţiatori în răşinile poliesterice; în aceleaşi răşini mai pot apare – în calitate de comonomeri – stirenul şi metacrilatul de metil. Aceste componente au fost determinate calitativ şi cantitativ prin cromatografia de gaze, pornindu-se de la soluţia răşinii. Se descrie o seringă construită special pentru introducerea în aparat a probelor de soluţii vîscoase.

Haken, I. K. şi McKay, T. R. J. Gas Chromatogr., **4**, nr. 4, apr. 1966, p. 132–133.

Analiza aminelor alifatice superioare (urme) prin cromatografia de gaze. Se descrie analiza cantitativă a aminelor alifatice superioare dizolvate în apă, prin transformarea acestora în derivaţi de trifluoracetil, extracţie cu *n*-hexan şi cromatografiere. Reacţia cantitativă de fluoracetilare durează 5 min şi a fost aplicată la *n*-octilamină şi *n*-octadecilamină. Sensibilitatea metodei, în cazul unei operări corecte, este de 0,05 p.p.m. amină în apă.

Mc Curdy, W. H. şi Reiser, R. W. Anal. Chem. **38**, nr. 6, mai 1966, p. 795.

Spectrometru de masă folosit drept detector pentru un cromatograf de gaze. Combinînd un cromatograf de gaze cu un spectrometru de masă simplu se pot obţine informaţii preţioase asupra categoriilor de substanţe conţinute în unii compuşi. Spectrometrul de masă se poate regla pentru un anumit indice de masă devenind, în acest caz, un detector pentru cromatografia de gaze, avînd o selectivitate variabilă după dorinţă. Domeniul de aplicaţie poate fi lărgit utilizînd un spectrometru de masă cu mai mulţi detectori, astfel încît se pot detecta în acelaşi timp mai mulţi ioni fragmentari.

Brunnee, C. şi Delgmann, L. Chem. Ing. Teh., **38**, nr. 7, iul 1966, p. 730.

Analiza cantitativă prin spectrometrie în ultraviolet a amestecurilor de compuşi aromatici cu punct de fierbere înalt. Se descrie o metodă de analiză a amestecurilor de compuşi aromatici cu temperatură înaltă de fierbere prin spectrometrie în ultraviolet, metodă superioară din punctul de vedere al timpului necesar şi al preciziei cromatografiei de gaze. Se indică folosirea – pentru ridicarea preciziei – a cît de multe lungimi de undă şi a metodei celor mai mici pătrate, cu utilizarea calculatoarelor electronice. Dacă se calculează în prealabil o matrice de calibrare, se poate evita folosirea calculatoarelor, matricea adaptîndu-se la orice alt spectrometru prin simple corecţii. Metoda se exemplifică pe analiza unor amestecuri cu 4–8 componente (antracen, fenantren, carbazol, fluoren, acenaften, difeniloxid, naftalină şi piren) sau dozarea urmelor în sisteme cu două componente.

Schmidt, H. Erdöl Kohle, **19**, nr. 4, apr. 1966, p. 275–278.

Dezvoltarea industriei chimice bulgare

În ultimii ani, industria chimică din R. P. Bulgaria se dezvoltă într-un ritm rapid. În anul 1970 se prevede ca industria chimică să reprezinte 10,5% din volumul global al producției industriale în valoare de 1 300 milioane leva. În cel de-al patrulea cincinal volumul industriei chimice se va mări de peste două ori.

R. P. Bulgaria dispune de o bază de materii prime variate: sare, calciu, gaze naturale, țiței etc., care se lărgește continuu, ca urmare a prospecțiunilor geologice intense.

Neîncetat crește și numărul de specialiști cu înaltă calificare. Cîteva institute de cercetări științifice studiază cele mai variate probleme ale tehnologiei chimice.

Specialiștii bulgari studiază extinderea uzinelor de sodă și îngrășăminte minerale, introducerea producției de anhidridă ftalică, rășini epoxidice, carbură, plastifianți, dinitroortocrezol ș.a.

Un loc predominant în industria chimică neorganică bulgară ocupă producția de îngrășăminte minerale. În anul 1965 au fost produse 766 000 t îngrășăminte azotoase (în primul rînd azotat de amoniu, azotat de sodiu, sulfat de amoniu etc.) și 498 000 t îngrășăminte fosfatice. În cel de-al patrulea cincinal au fost extinse capacitățile de producție pentru îngrășăminte azotoase la Combinatul chimic din Dimitrovgrad. Au fost dublate capacitățile de producție de îngrășăminte superfosfatice.

A fost pusă în exploatare uzina de îngrășăminte azotoase de lîngă orașul Stara Zagora. Au fost create capacități pentru producția a 100 000 t uree anual. La sfîrșitul anului 1966 va intra în funcțiune noul combinat chimic de lîngă Vrața, care va avea o capacitate anuală de 600 000 t uree și 200 000 t amoniac lichid. Se prevede să înceapă construirea unui mare combinat de îngrășăminte compuse în raionul Devnia, regiunea Varna. De asemenea, se prevede ca pînă în 1970 să se producă circa 2 400 mii t îngrășăminte azotoase și 1 400 mii t îngrășăminte fosfatice anual.

În anul 1965 s-au produs 227 000 t sodă calcinată și 33 000 t sodă caustică. Uzina de sodă « Karl Marx» — Reka Devnia, regiunea Varna, a devenit un mare combinat. Au intrat în funcțiune capacități pentru noi produse — secția de electroliză a sării (15 000 t clor anual), uzine de policlorură de vinil (12 000 t anual), secția de carbură (35 000 t anual), de asemenea și secția de acid clorhidric, clor lichefiat etc. La sfîrșitul anului 1970 producția de sodă calcinată va depăși 300 000 t anual. În anul 1965, în R. P. Bulgaria s-au produs 319 000 t acid sulfuric și se prevede ca producția anuală să atingă în 1970 1 200 mii t.

În afară de aceasta, în R. P. Bulgaria se produc și multe produse ale chimiei de bază, ca bicarbonat de sodiu, sulfat de aluminiu, sulf etc.

R. P. Bulgaria exportă de mult timp îngrășăminte cu azot în Grecia, R. P. Ungară, Turcia, Siria, Cuba, R. S. F. Iugoslavia și alte țări, sodă calcinată în U.R.S.S., India, R. S. Cehoslovacă, R. P. Ungară, Israel, Siria, Turcia, sodă caustică în Turcia, R. P. Ungară, bicarbonat de sodiu în U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă, Cuba, Iran, R.A.U. etc. Au fost puse bazele producției de materiale plastice și a prelucrării acestora. Uzina de policlorură de vinil este în funcțiune. Șase întreprinderi s-au specializat în prelucrarea materialelor plastice. La Combinatul chimic din Dimitrovgrad a luat ființă secția de rășini sintetice. În anul 1965 au fost produse circa 33 000 t materiale plastice.

Sinteza organică se va dezvolta în primul rînd pe baza materiei prime a celor circa 10 zăcăminte de țiței și gaze naturale descoperite. Aceasta va da posibilitatea ca greutatea specifică a sintezei organice să sporească, atingînd 46% din volumul global al industriei chimice.

Întreprinderea cea mai mare de prelucrare a țițeiului și a petrochimiei este Combinatul petrochimic din Burgas, care în prezent prelucrează 2 mil. t țiței importat din U.R.S.S. anual, iar în 1965 a produs 371 000 t benzină, 625 000 t combustibil diesel și 1 144 t păcură. La începutul anului 1966 a intrat în funcțiune instalația de producție anuală de 4 000 t etilendiamină — materie primă de bază pentru producția de cineb (substituent eficace al sulfatului de cupru).

Combinatul se va extinde pe principiul prelucrării chimice complexe a țițeiului. A început construirea unei serii de uzine care vor folosi ca materie primă de bază produse din prelucrarea chimică a țițeiului: uzina de polietilenă de presiune joasă cu o capacitate anuală de 10 000 t; 30 000 t fenol (materie primă pentru producția de fibre poliamidice); oxid de etilenă, etilenglicol și xilați (materii prime de bază pentru producția de fibre poliesterice), 20 000 t benzen (materie primă pentru producția unei serii de materiale plastice); 24 000 t anual polietilenă de înaltă presiune, polistiren, polipropilenă și multe altele.

Pe baza materiei prime a acestor produse se vor construi patru uzine de fibre artificiale: de fibre poliesterice cu o capacitate anuală de 12 000 t, de fibre poliamidice (13 000 t), de fibre polinitrilacrilice (9 000 t) și de fibre de viscoză din celuloză de foioase (40 000 t).

Industria chimică bulgară produce și o serie întreagă de alte produse: 37 preparate pentru protecția fitosanitară (sulfat de cupru), 38 vopsele în ulei, grunduri, lacuri decorative și pentru email, coloranți organici de sinteză, colofoniu, terebentină de rășinoase, extrase tanante, uleiuri eterice și esențe, alb de zinc etc. Într-un ritm rapid se dezvoltă și industria de cauciuc, care în anul 1965 a produs 327 000 bucăți cauciucuri auto.

Se prevede ca volumul de producție al industriei chimice în anul 1980 să crească de circa 25 ori față de anul 1960.

ATANAS IVANOV

Informații economice

În Uniunea Sovietică se va construi o instalație de reformare catalitică cu o capacitate de prelucrare de 1 mil.t anual și o instalație de hidrodesulfurare a fracțiunilor petroliere ușoare cu o capacitate de prelucrare de 2 mil.t anual. Procedeul folosit este IFP, iar instalațiile vor fi livrate de către un grup de firme franceze. Valoarea furniturii este estimată la 65 mil. franci.

★

Instalația de metilamine de la Woldelgem — Belgia își dublează în cursul acestui an capacitatea de producție de la 7 000 la 14 000 t anual, ca urmare a creșterii utilizării acestor produse la fabricarea clorurii de colină, a dimetilformamidei și a disulfurii de tetrametiltiuram. De asemenea, a crescut consumul de metilamine pentru fabricarea de fungicide și insecticide, precum și în industria textilă, a cauciucului și a coloranților de sinteză. Procedeul Leonard folosit pentru obținerea metilaminelor în această instalație pleacă de la amoniac anhidru și de la metanol sintetic ca meterii prime și prezintă avantajul posibilității obținerii celor trei metilamine în oricare dintre proporțiile dorite, prin recircularea produsului nedorit într-o proporție echivalentă cu cea în care s-ar forma în lipsa acestei recirculări. Prin procedeul menționat, cele trei metilamine se separă la o puritate de peste 99%, iar randamentul global față de amoniac și metanol este de peste 95%.

★

După unele estimări, în anul 1975 consumul mondial de cauciuc natural și sintetic va atinge 7 mil. t, din care cauciucul sintetic va reprezenta peste 4 mil. t, iar cel natural sub 3 mil. t. Raportul de consum dintre cele două tipuri de cauciuc nu este același în toate țările, ci variază în funcție de posibilitățile de realizare a cauciucului sintetic. Astfel, în S.U.A., în prezent cauciucurile sintetice reprezintă 71,9% din consumul total de cauciucuri, în timp ce în țările din vestul Europei ponderea cauciucurilor sintetice este sub 60% din consumul total de cauciuc. În ceea ce privește tipurile de cauciuc sintetic, cauciucul butadienstirenic continuă să ocupe primul loc. La nivelul anului 1964 în S.U.A. cauciucul butadienstirenic a reprezentat 72,3% din consumul total de cauciucuri sintetice, iar în Franța 66%. Noii elastomeri stereospecifici tind să devină un concurent serios al cauciucului butadienstirenic.

Cauciucul polibutadienic, a cărui producție este interesantă, întrucît ea permite să se valorifice butadiena excedentară din rafinării, și-a găsit o largă utilizare în industria anvelopelor, ca urmare a marii rezistențe la uzură. Totuși pînă în prezent, cauciucul polibutadienic nu a putut fi utilizat decît în amestec cu cauciucul butadienstirenic sau cu cauciucul natural. Cauciucul poliizoprenic care se apropie cel mai mult de cauciucul natural are un preț de cost care pentru moment nu permite rapida extindere a acestuia.

Butilcauciucul, copolimer al izobutilenei cu izoprenul, este folosit la fabricarea camerelor de aer, datorită impermeabilității sale la gaze. Butilcauciucul are totuși întrebuințări limitate întrucît nu poate fi folosit în amestec cu alte cauciucuri, datorită regimului foarte diferit de vulcanizare.

În ultimii ani, copolimerii de etilenă-propilenă au fost primiți cu mult interes datorită prețului de cost foarte accesibil. Acești copolimeri au calități care le permit utilizări destul de largi, dar procesele de vulcanizare prezintă însă oarecare dificultăți.

Alte tipuri de cauciucuri sintetice, ca nitril cauciucul, policloroprenul și cauciucurile siliconice, au utilizări limitate și speciale.

Noile cauciucuri termostabile, rezistente la frig, la hidroliză și la uleiuri, prezintă perspective interesante de utilizare în industrie și în cosmonautică.

Încurajați de cererea crescîndă de cauciuc, producătorii de cauciucuri sintetice își dezvoltă continuu capacitățile de producție într-un ritm accelerat, cu toate că în unele regiuni au apărut ușoare tendințe de supraproducție. Noile debușeuri pentru cauciucurile sintetice în construcții și în confecționarea șoselelor justifică însă ritmul de creștere a capacităților de producție. Totuși trebuie menționată concurența dintre cauciuc și materiale plastice în anumite domenii, ca încălțămintea, tuburile și unele obiecte casnice.

★

Un grup de firme franceze au achiziționat din R. S. Cehoslovacă licența unui procedeu de cristalizare continuă a azotatului de calciu tetrahidrat pornind de la soluții de fosfați rezultați din atacul apatitelor sau al fosforitelor calcinate cu acid azotic. Instalațiile care folosesc acest procedeu funcționează continuu, sînt automatizate, iar caracteristicile îngrășămintelor obținute sînt îmbunătățite.

★

Uniunea Sovietică a contractat cu un grup de firme franceze achiziționarea unei instalații complete pentru fabricarea de îngrășăminte de tipul Nitroamonfoska, pe baza unor licențe Pechiney—Saint—Gobain. Valoarea furniturii este estimată la 54 mil. franci.

★

R. P. Albania a achiziționat din Italia patru coloane cu talere confecționate din oțel inoxidabil stabilizat cu niobiu, fiecare avînd o înălțime de 36 m și un diametru de 3 m. Aceste coloane sînt montate la Uzina de azotat de amoniu de la Fieri de lîngă Valona.

★

La Prestîna, în R. S. F. Iugoslavia, se va construi o uzină de îngrășăminte azotoase, care va dispune de o instalație de amoniac cu o capacitate de producție zilnică de 330 t, o instalație de acid azotic cu o capacitate de producție zilnică de 540 t și o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție zilnică de 830 t.

Instalația va fi livrată de un grup de firme italiene, procedeele folosite fiind Fauser — Montecatini. Valoarea totală a furniturii incluzînd licența, documentația și utilajele, este estimată la 7,545 miliarde lire.

★

Pînă în anul 1970 producția industriei chimice poloneze va spori cu 80% în comparație cu anul 1965. Principalele căi de dezvoltare a industriei chimice în actualul cincinal rezultă din următoarele Directive ale Congresului al IV-lea al P.M.U.P:

— acoperirea necesarului agriculturii în ceea ce privește îngrășămintele chimice, produsele fitofarmaceutice și preparatele furajere;

— dezvoltarea producției de fibre sintetice pentru modernizarea bazei de materii prime a industriei textile și pentru reducerea importului de lînă și bumbac;

— dezvoltarea producției de materiale plastice care să asigure progresul tehnic, precum și utilizarea materialelor celor mai eficiente din punct de vedere economic;

— dezvoltarea industriei petrochimice. Pentru realizarea acestor Directive volumul investițiilor acordate industriei chimice poloneze va spori în perioada 1966—1970 cu 63,6%, în comparație cu perioada 1961—1965.

În principalele ramuri ale industriei chimice volumul de investiții va spori în aceeași perioadă după cum urmează: în industria îngrășămintelor cu azot cu 71%, în industria îngrășămintelor fosfatice cu 370%, în industria produselor fitofarmaceutice cu 125%, în industria fibrelor artificiale și sintetice cu 52%, în industria de prelucrare a materialelor plastice și a cauciucului sintetic cu 139%, iar în cea a anvelopelor cu 212%, în industria de coloranți cu 121%, în cea de medicamente cu 43%, în industria lacurilor și vopselelor cu 116%, iar în industria de sinteză organică cu 126%. Ca urmare a creșterii efortului de investiții, se prevede că, la nivelul anului 1970, producția principalelor grupe de produse va atinge următorul ritm de creștere, în comparație cu anul 1965: pentru industria azotului 197%, pentru fibre artificiale 195%, pentru industria chimică și a materialelor plastice 183%, pentru industria de medicamente 151%.

Producția de îngrășăminte cu azot va spori pînă în anul 1970 de circa trei ori, urmînd să atingă 1 180 000 t N_2, iar producția îngrășămintelor cu fosfor va crește în aceeași perioadă de aproximativ două ori, urmînd să atingă 720 000 t P_2O_5. Această creștere a producției va permite mărirea consumului de îngrășăminte de la 55,5 kg elemente nutritive la hectar de teren arabil în 1965 la 136 kg/hectar teren arabil în anul 1970.

În ceea ce privește produsele fitofaramaceutice, cu toată creșterea însemnată a producției, la nivelul anului 1970 se prevede importul în special pentru produsele noi. O importantă dezvoltare va cunoaște industria antibioticelor, a vitaminelor și a substanțelor proteice. Producția de fibre sintetice va spori de trei ori. În domeniul coloranților și al produselor auxiliare, se dă o atenție deosebită sortimentului și calității produselor. O creștere importantă de producție se prevede în domeniul materialelor plastice, al lacurilor și vopselelor, precum și al producției articolelor din cauciuc. Valoarea producției industriei de medicamente va spori cu circa 2,7 miliarde zloți. În anul 1970 valoarea importului pentru industria de medicamente va reprezenta jumătate din valoarea exportului acestei ramuri industriale.

★

Prima instalație de fibre poliamidice iugoslavă a fost recent pusă în funcțiune la Moste. Instalația dispune de o capacitate de producție de 1 150 t/an și a costat 5 mil. dolari.

★

În R.S.F. Iugoslavia și în Austria se preconizează construirea unei conducte pentru transportul gazelor naturale din portul Kopar, prin Linz, pînă în orașul cehoslovac Trebic. Capacitatea de transport a acestei conducte este de 4 000 mil. m^3/an, cu posibilități de creștere la 6 800 mil. m^3/an. Prin această conductă gazele naturale din Algeria transportate în stare lichefiată cu vapoarele pînă în portul iugoslav Kopar urmează să alimenteze R. S. Cehoslovacă.

★

În Japonia se construiește o nouă uzină de cauciuc polibutadienic cu o capacitate de producție de 15 000 t/an, în afara celor două uzine existente de cauciuc polibutadienic, fiecare de cîte 10 000 t/an. În acest mod capacitatea totală de producție a Japoniei pentru cauciucul polibutadienic va atinge 35 000 t/an, în timp ce consumul actual nu depășește 8 400 t/an, din care 4 800 t/an pentru fabricarea benzilor de rulare ale anvelopelor și 3 600 t/an pentru fabricarea de țesături cauciucate. Capacitatea de producție pentru cauciucul cloroprenic se dublează în acest an, atingînd 28 600 t/an, ca urmare a cererilor mereu crescînde din acest sortiment de cauciuc la export, în principal în Uniunea Sovietică.

Cărți noi

* * *

Metalurgia aluminiului

Traducere din l. franceză.
Editura tehnică, București, 1966, 295 p. 45 fig., 67 tabele, format 225×160 mm.

Traducerea parțială a cărții, elaborată de un colectiv de la Pechiney, care are vechi tradiții în industria de aluminiu, prezintă un interes deosebit pentru cadrele tehnice din cea mai tînără industrie de metalurgie neferoasă din țară.

Au fost traduse capitolele referitoare la materiile prime (minereuri folosite), fabricarea aluminei, obținerea electrolitică a aluminiului, rafinarea, precum și cele consacrate evoluției producției pe plan mondial și proprietăților fizice, mecanice și chimice ale aluminiului.

După prezentarea sumară a compoziției bauxitelor se arată exploatările mai importante din toate continentele. Pentru fabricarea aluminei se dezvoltă în mod deosebit procedeul Bayer, subliniindu-se la fiecare fază tehnologia procesele chimice care au loc, factorii care influențează și condițiile «realizării industriale» (unele indicații pentru conducerea instalațiilor). Diagramele prezentate și unele cercetări făcute pentru anumite faze (de exemplu pentru precipitarea aluminei) ar putea completa cunoștințele celor interesați în această fabricație.

Procedeele de tratare a argilelor sau a altor minereuri sînt descrise mai sumar, urmărindu-se mai mult a se da o privire de ansamblu asupra diverselor procedee. În acest mod sînt tratate atît procedeele alcaline (var-sodă) cît și cele acide.

Pentru electroliza aluminiului se arată succint instalațiile moderne, după care se descrie modul de preparare a pastei anodice cu detalii de fabricație. Pentru cuvele de electroliză se dau indicații utile, legate de condițiile de funcționare. Deoarece, în conducerea procesului, experiența are un rol deosebit, se dă atenție factorilor care influențează randamentul de curent și consumurile, precum și metodelor empirice utilizate pentru reglarea funcționării cuvelor.

În continuare sînt arătate diverse procedee de rafinare a aluminiului, dezvoltîndu-se procedeul Péchiney de rafinare electrolitică, pentru care se dau numeroase detalii legate de exploatarea cuvelor de rafinare și, final, consumurile specifice.

Trebuie arătat că proprietățile fizice, mecanice și chimice ale aluminiului sînt foarte sumar trecute în revistă, ca și aspectele rezistenței sale la coroziune.

Privită în ansamblu, cartea corespunde pentru «introducere în domeniu», dar cu greu ar putea răspunde tuturor cerințelor practicii industriale. Întrebarea firească este în ce măsură această lucrare completează cunoștințele cadrelor tehnice din industria noastră de aluminiu și le ajută pentru ridicarea nivelului lor profesional? Această întrebare pare cu atît mai justificată, cu cît, de dată recentă, a fost editat.

la noi un manual pentru şcolile tehnice (autori I. Filip şi colaboratorii), care în multe privinţe este mai dezvoltat decît cartea de faţă. În special în ce priveşte industria aluminei manualul autorilor români este mai complet, mai detaliat, mai util din punct de vedere aplicativ. Este drept că traducerea de faţă îşi ia « revanşa » în capitolele consacrate fabricării electrolitice a aluminiului şi rafinării acestuia, unde autorii români par a insista asupra utilajelor, iar în traducere se accentuează asupra modului de conducere şi reglare a procesului.

Aspectele teoretice sînt tratate în ambele lucrări la acelaşi nivel, apărînd însă diferenţieri în modul de explicare a proceselor. Un exemplu edificator este la fabricarea electrolitică a aluminiului, unde se indică mecanisme diferite (este adevărat că sînt datec a cele mai probabile). Aceasta poate, desigur, produce greutăţi celui ce ar voi să aprofundeze aspectele teoretice.

Dacă cele arătate pot constitui subiecte de discuţie, studiul statistic al industriei de aluminiu în lume este binevenit în lucrarea de faţă, constituind un material de informare preţios.

AVRAM MARGARETA, şi MATEESCU GH. D.

Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică

Editura tehnică, Bucureşti, 1966, 591 p., 226 fig., 246 tabele, format 250×175 mm

Studiul relaţiilor dintre structura, reactivitatea şi proprietăţile fizice ale moleculelor este esenţa cercetării în chimia organică modernă, atît în cercetarea ştiinţifică fundamentală cît şi în cea aplicativă.

Una dintre metodele de investigaţie cele mai noi este spectroscopia în infraroşu; ea are vaste aplicaţii în numeroase domenii: chimie, fizică, medicină, biologie etc. Cercetarea în chimia organică nu mai poate fi concepută fără ajutorul spectroscopiei în infraroşu.

De aceea apariţia volumului « Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică» este foarte binevenită în ajutorul cercetătorilor de specialitate din institutele de cercetare şi laboratoarele uzinale. Cartea este scrisă la un înalt nivel ştiinţific şi cuprinde literatura pînă în anul 1965. Ea poate folosi atît celor care vor să se iniţieze în acest studiu şi cărora li se prezintă noţiunile fundamentale, cît şi specialiştilor, cărora li se pune la îndemînă un vast material teoretic şi experimental, sistematizat într-un mod original.

Partea întîi se intitulează « Introducere în teoria spectrelor în infraroşu », şi conţine: elemente de teorie cuantică (cap. 1), spectrele infraroşii ale moleculelor biatomice (cap. 2) şi spectrele infraroşii ale moleculelor poliatomice (cap. 3). Toate aceste capitole cuprind elemente esenţiale pentru înţelegerea clară a noţiunilor.

Partea a doua este o trecere în revistă excelentă a aparatelor şi metodelor folosite în spectroscopia în infraroşu. Se prezintă aici o serie de construcţii şi caracteristici de aparate, prepararea probelor şi dispozitivele speciale pentru microanalize, reflectometrie, diafragmă de compensaţie, radiaţii polarizate, dicroism. Această parte a cărţii serveşte cercetătorului la alegerea aparaturii şi metodei de lucru.

A treia parte, care este şi cea mai întinsă, dă o vedere de ansamblu asupra aplicaţiilor spectroscopiei în infraroşu, în chimia organică; ea poate servi la identificarea, stabilirea structurii, controlul purităţii şi analiza cantitativă a substanţelor organice. Materialul din această secţiune cuprinde o amplă descriere a spectrelor în infraroşu ale compuşilor organici, luată din literatura de specialitate şi din activitatea practică a autorilor.

Modul de sistematizare al autorilor este original. Clasificarea spectrelor se face pe funcţiuni chimice şi se arată legătura dintre structura chimică şi spectrele în infraroşu ale substanţelor.

Capitolul cel mai cuprinzător este cel al hidrocarburilor, care nu este numai o excelentă trecere în revistă, ci şi o frumoasă descriere a unei contribuţii personale în acest domeniu (problema ciclurilor mici). Se tratează apoi funcţiunile simple (derivaţi halogenaţi, alcooli, eteri, combinaţiile sulfului şi azotului), se trece apoi la funcţiuni bi-,tri- şi polivalente (combinaţii carbonilice, carboxilice şi derivaţii funcţionali ai acizilor carboxilic şi carbonic), hidraţi de carbon, aminoacizi, peptide, proteine şi în sfîrşit combinaţii heterociclice cu caracter aromatic. Fiecare capitol este ilustrat cu exemple judicios alese; materialul se prezintă într-o formă clară, concisă şi însoţită de informaţii utile.

În cursul expunerii se găsesc numeroase tabele şi figuri utile şi fiecare capitol prezintă un voluminos conţinut de referinţe la literatura de specialitate.

Această carte serveşte în special domeniul teoretic pe care-l cuprinde şi, fiind suplimentată de probleme experimentale, dovedeşte reala valoare a textului.

SOKOLOV, V. A., TOROCESNIKOV, N. S. şi KELŢEV, N. V.

Site moleculare

Editura tehnică, Bucureşti, 1966, 212 p., 82 fig., 44 tabele, format 205×145 mm

Sitele moleculare şi-au cucerit un rol important în tehnică, într-un timp foarte scurt, datorită calităţilor lor de adsorbanţi excelenţi, cu o mare fineţe selectivă. Dacă utilizarea drept « site moleculare» a zeoliţilor naturali a corespuns pentru un anumit stadiu al tehnicii, acesta a fost curînd depăşit şi necesităţile mereu crescînde pentru asemenea site au impus fabricarea lor. Aceasta a fost posibilă numai după cercetarea laborioasă a structurii zeoliţilor, explicarea fenomenului de separare în porii acestor site necesitînd un efort foarte mare de studiu. Astfel a fost acumulat un bogat material teoretic şi practic legat de procesele de sorbţie, pentru explicarea mecanismului lor emiţîndu-se diverse teorii: teoria stratului monomolecular, teoria potenţialului de adsorbţie, teoria polimoleculară. Calculele făcute şi diagramele determinate au servit bine pentru cunoaşterea proceselor ce au loc în porii de dimensiuni moleculare ai sitelor, unde acţionează forţe de adsorbţie specifice.

Explicaţiile găsite pentru procesele de adsorbţie au apropiat mult domeniul studiat pentru site moleculare de cel al catalizei, ajungîndu-se la suprapuneri. Acţiunea exercitată de forţele existente pe suprafaţa catalizatorului asupra moleculelor reactante adsorbite, deformarea lor cu labilizarea anumitor legături este similară cu cea exercitată pe suprafeţele interioare ale zeoliţilor. Ca atare, moleculele reactante, fiind supuse unor acţiuni similare, pot reacţiona avantajos în prezenţa sitelor moleculare. Numeroasele lucrări au dovedit efectul catalitic al sitelor moleculare pentru multe sinteze chimice importante, ceea ce a asigurat folosirea lor drept catalizatori. Apariţia în ultima vreme a membranelor şi peliculelor permeabile cu structură de site moleculare deschide mari perspective pentru separarea componentelor cu caracteristici fizico-chimice apropiate. Tuturor acestor probleme, de mare importanţă tehnică, le este consacrată cartea.

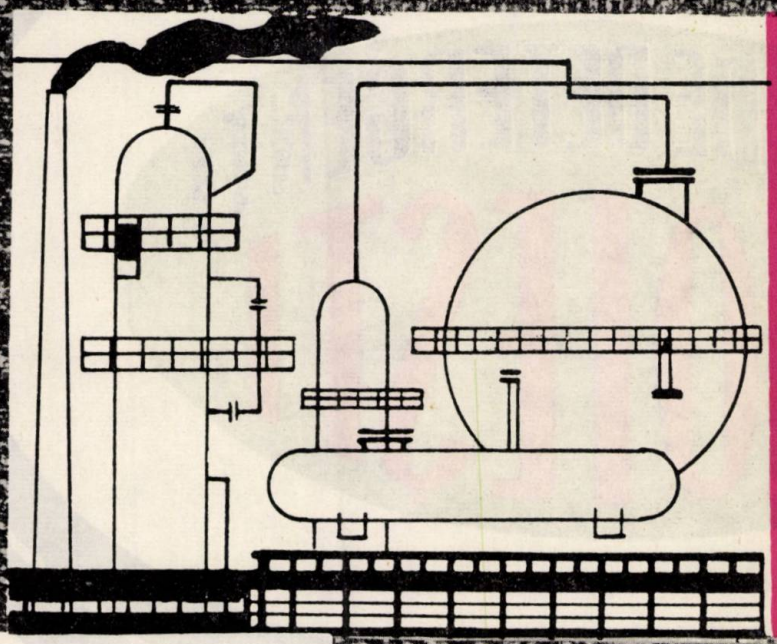
Autorii au căutat să scoată în evidenţă lucrările de cercetare tehnologică efectuate şi rezultatele obţinute, insistînd asupra aplicaţiilor sitelor moleculare. Expunerea aspectelor teoretice ale sorbţiei constituie o amplă introducere în acest domeniu. Descrierea constituţiei zeoliţilor naturali şi sintetici cuprinde elementele necesare cunoaşterii structurii lor şi înţelegerii proceselor ce au loc în porii acestora. Utilizarea sitelor moleculare pentru uscarea şi purificarea gazelor este prezentată dezvoltat, arătîndu-se rezultatele obţinute în diferite tehnologii chimice şi petrochimice şi pe diverse instalaţii. În mod identic este expusă separarea hidrocarburilor în funcţie de dimensiunea moleculelor lor, de structură, de caracterul saturat sau nesaturat. Rezultatele polimerizării olefinelor, cracării parafinelor normale, dehidrogenării şi izomerizării hidrocarburilor etc., în prezenţa zeoliţilor au verificat efectul lor catalitic în aceste reacţii.

Completarea făcută în carte cu privire la sitele moleculare produse în ţara noastră este deosebit de importantă, deoarece reprezintă un material foarte util pentru cei interesaţi în aplicarea şi extinderea acestora. Sînt subliniate performanţele atinse de produsele noastre în comparaţie cu cele americane, din care rezultă calitatea foarte bună a sitelor moleculare fabricate în ţară. Rezultatele aplicărilor industriale pentru uscări înaintate ale gazelor sînt bine reliefate.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Telex 243—Cendocchim. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

Exceptional quality: Prompt delivery!



ROMANIAN
CHLORO-SODIUM
PRODUCTS

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

LIQUIDE CHLORINE
HYDROCLORIC ACID
CAUSTIC SODA
SODA ASH
SODIUM BICARBONATE
CHLORIDE OF LIME
CALCIUM CHLORIDE
SODIUM SILICATE VITROUS

CHIMIMPORT

BUCHAREST

STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
BD. REPUBLICII NO. 10 — TELEX NO. 215
P. O. BOX 525 — TELEPHONE: 16.06.36
CABLE ADDRESS: « CHIMIMPORT » BUCHAREST

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

produce și livrează:

NAFTENAȚI METALICI

sicativi de calitate superioară în următoarele sortimente:

- naftenat de mangan
- naftenat de plumb
- naftenat de cobalt
- soluție de naftenat de cobalt
- soluție de naftenat de cupru
- soluție de naftenat de calciu
- soluție de naftenat de zinc
- soluție de naftenat de fier

Se utilizează ca sicativi în industria lacurilor, a emailurilor, a vopselelor și a cernelurilor poligrafice.

Se livrează în bidoane de 20 l și în butoaie de 200 l.

Uzina de anvelope VICTORIA

FLOREŞTI — Raionul Cîmpina
Reg. Ploieşti — Tel. 1.26.35
interurban 2, Cîmpina, 107 Băicoi

produce

ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER, PENTRU

Biciclete

22 × 1.1/4" T. S.
26 × 1.1/4" T. S.
26 × 1.1/2" T. S.
28 × 1.1/2" T. S.
28 × 1.1/2" T. C.
26 × 2" T. C.

Motociclete, scutere şi motorete

23 × 2.25"
3,00 — 14", 16" şi 19"
3,25 — 16", 18" şi 19"
3,50 — 16", 18" şi 19"
2,75 — şi 3,75 — 19"
4,00 — 19"

Autoturisme şi autoutilitare

5,00; 5,50 } — 16"
6,00; 6,50 }
5,20—12", 13" şi 14"
5,60; 5,90 } —13" 14" şi 15'
6,40 }
6,70—13" şi 15"

Autocamioane, troleibuze şi remorci

8,25—15" şi 20"
9,75—18"
7,50; 9,00 } — 20"
9,75 }
12,00—20" şi 24"

Agricole

4,00—19"
32 × 8
7,50—20" Tractor
12,00—38"
14,00—38"

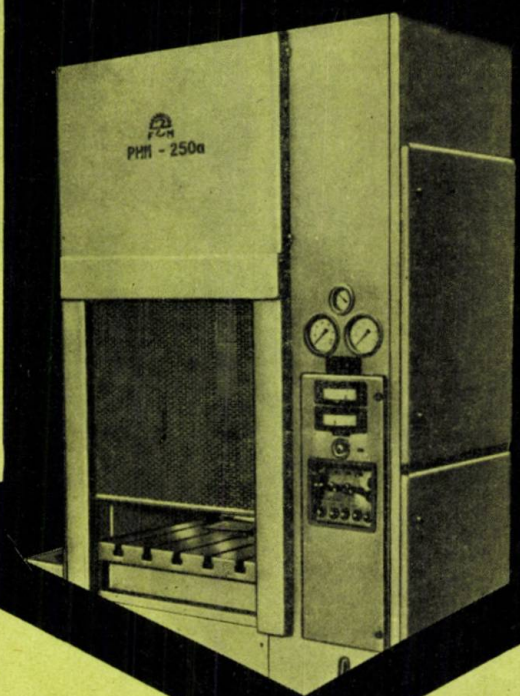
Societatea poloneză de export
și import de mașini, S. a r l

POLIMEX

Varșovia, str. Czackiego 7/9,
Căsuța poștală 814, 815
R. P. Polonă

a expus la București de la 13 la 25 septembrie a. c. mașini pentru industria chimică care au cucerit încrederea mai multor specialiști și clienți străini. Din bogatul nostru sortiment de mașini destinate exportului au fost prezentate la expoziție:

- Prese hidraulice pentru materiale plastice (cu o capacitate de 40, 63, 100, 160 și 250 t)
- Amestecător cu trei cilindri pentru fabricarea vopselelor și a lacurilor
- Calandru pentru cauciuc (90 t)
- Amestecător rapid cu turbine
- Centrifuge pentru ulei
- Amestecător profilat în Z
- Pistol



- Fluidizator pentru materiale plastice
- Uscător pentru fermentație
- Amestecător cu elice
- Granulator cu oscilații

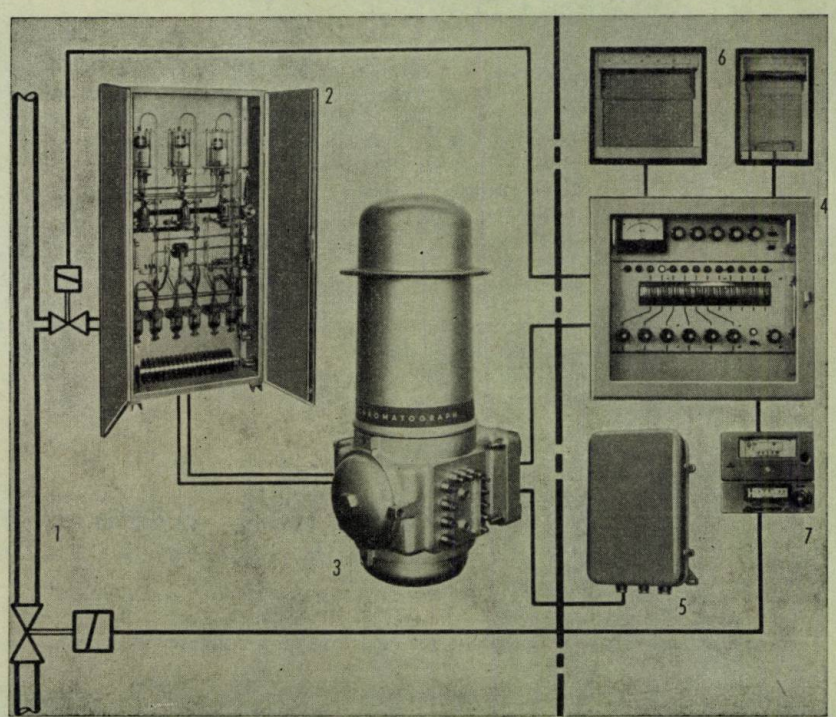
Toate mașinile au fost prezentate în stare de funcționare și specialiștii noștri au furnizat celor interesați ample informații privind modul de funcționare, precum și condițiile de achiziție.

ANALIZE AUTOMATE DE GAZE ŞI LICHIDE

Tendinţele spre automatizarea proceselor de producţie industriale duc la rezultate continuu înnoite în legătură cu dezvoltarea aparatelor şi instalaţiilor pentru tehnica de măsurare şi reglare.
Din seria cromatografelor noastre cîştigă o importanţă crescîndă pentru industria chimică întrebuinţarea cromatografului procesual pentru controlul calităţii şi purităţii. Cu ajutorul lui pot fi detectate în cursul procesului de producţie deviaţiile unui amestec de gaze sau lichide faţă de compoziţia dorită, chiar la prima lor apariţie. Prin intermediul unor aparate auxiliare pentru evaluarea automată a analizei şi adaptarea la regulatoare electrice sau pneumatice, cromatograful permite intervenţia directă şi luarea măsurilor necesare.
În instalaţiile de producţie analizatorul cromatografului procesual este interconectat direct în circuitul procesului de fabricaţie. El poate să cuprindă detectoare pentru conductibilitatea termică şi pentru ionizarea flăcării în vederea analizei calitative si cantitative a gazelor şi lichidelor, pînă la puncte de fierbere înalte. Desfăşurarea analizei este comandată de un emiţător de programare pentru maximum 12 fluxuri procesuale cu cîte 6 componente. Semnalul de ieşire al analizatorului se transmite unui aparat de valorificare digital lucrînd electronic într-o sală de comandă. Acesta determină parametrii caracteristici ai analizei şi le pune la dispoziţie sub formă de curenţi continui proporţionali de la 0 pînă la 50 mA, ceea ce corespunde mărimii semnalelor de intrare ale sistemelor unitare moderne de reglare, de exemplu sistemului nostru TELEPERM — TELEPNEU. Parametrii analizei pot fi preluaţi şi în formă digitală, de exemplu pentru prelucrarea cu ajutorul unui calculator.

Schema principială a cromatografului procesual:

1 — fluxul procesual; *2* — aparate pentru prelucrarea probelor; *3* — analizatorul; *4* — partea de programare cu aparate cu schemă în puncte, emiţătorul de program, aparatul valorificator digital; *5* — regulatorul de temperatură; *6* — înregistratorul de compensaţie cu linii şi puncte; *7* — regulatoare, de exemplu ale sistemului TELEPERM—TELEPNEU.



SIEMENS

UNIVERSALITATE TEHNICĂ

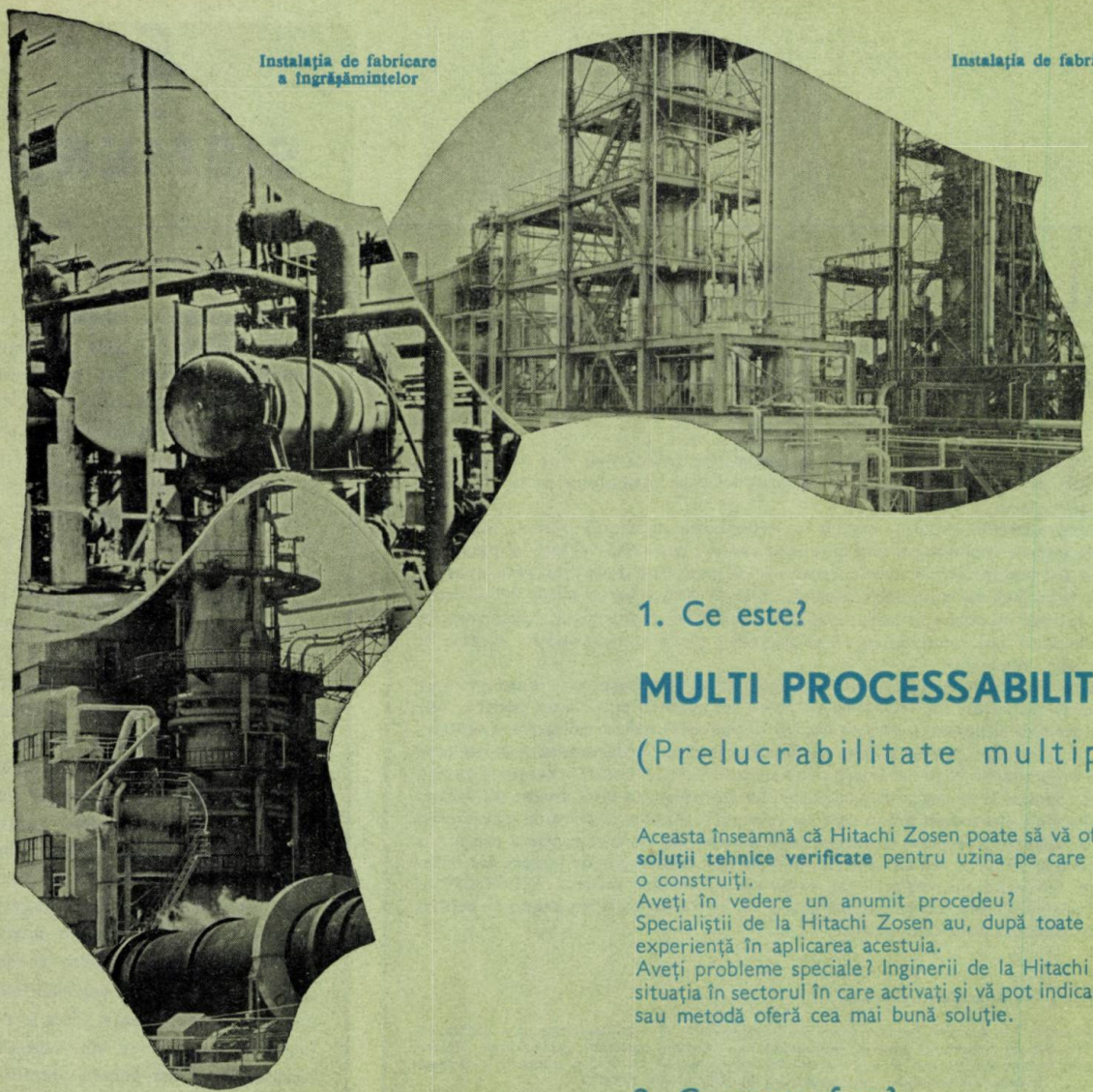
În Întreprinderile SIEMENS lucrează 257 000 persoane în toate domeniile tehnicii de telecomunicaţie, ale tehnicii de curent de înaltă tensiune şi ale tehnicii de măsurare şi reglare, de la producţia de tranzistoare pînă la construcţia reactoarelor, de la electromotorul de serie pînă la centrala digitală electronică.
Cercetătorii şi inginerii noştri se străduiesc în permanenţă să valorifice cele mai noi rezultate din cercetare şi experienţele practice obţinute într-un sector anumit, pentru toate celelalte sectoare. Această universalitate a Întreprinderilor SIEMENS pe întregul domeniu al electrotehnicii constituie un semn caracteristic al succesului, fiind de folos fiecărui client de-al nostru: fiecare instalaţie construită de noi, fiecare aparat produs în uzinele noastre constituie suma tuturor experienţelor cumulate şi exploatate zilnic într-o întreprindere atît de multilaterală. Aceasta înseamnă pentru dumneavoastră:
Dacă este vorba de construirea unei centrale digitale electronice ori de dezvoltarea unui angrenaj special, dacă aveţi intenţia de a construi o centrală electrică, de a automatiza o fabrică de laminate, ori a mări o reţea de telecomunicaţie — oriunde este vorba de electrotehnică — în Întreprinderile SIEMENS vă stă la dispoziţie oricînd o echipă de colaboratori calificaţi.

SIEMENS & HALSKE AG

7500 KARLSRUHE

Rheinbrückenstraße 50

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ



Instalația de fabricare a îngrășămintelor

Instalația de fabricare a acetalului

Instalația de fabricare a celulozei

1. Ce este?

MULTI PROCESSABILITY?

(Prelucrabilitate multiplă)

Aceasta înseamnă că Hitachi Zosen poate să vă ofere **o gamă de soluții tehnice verificate** pentru uzina pe care intenționați să o construiți.
Aveți în vedere un anumit procedeu?
Specialiștii de la Hitachi Zosen au, după toate probabilitățile, experiență în aplicarea acestuia.
Aveți probleme speciale? Inginerii de la Hitachi Zosen cunosc situația în sectorul în care activați și vă pot indica care procedeu sau metodă oferă cea mai bună soluție.

2. Ce poate face?

De exemplu, în **domeniul îngrășămintelor,** Hitachi Zosen a fost preferată recent pentru a furniza unei societăți indiene de îngrășăminte uzine pentru fabricarea acidului sulfuric și acidului fosforic. Clientului i s-au oferit la alegere trei metode pentru primul acid și două pentru al doilea. Puțin după aceea, același client a încheiat cu Hitachi Zosen un alt contract pentru construirea unei uriașe fabrici de îngrășăminte. De ce? Pentru că procedeul de fabricație propus de Hitachi Zosen a folosit ca materie primă un produs secundar al uneia din fabricile de acizi. Rezultatul: materii prime ieftine, produse finale ieftine. Doriți să construiți o uzină industrială sau chimică? Atunci de ce să nu folosiți vasta experiență a lui Hitachi Zosen, acea **multi processability,** prelucrabilitate multiplă, care vă poate ajuta să construiți întreprinderi mai eficiente, mai productive. Pentru detalii mai ample, scrieți astăzi pe adresa:

HITACHI ZOSEN
HITACHI SHIPBUILDING & ENGINEERING CO., LTD. JAPAN

Adresa telegrafică: HITACHI ZOSEN TOKYO
Telex: 20-22-541
Sucursale: Londra, New York, Düsseldorf, Hongkong, Oslo

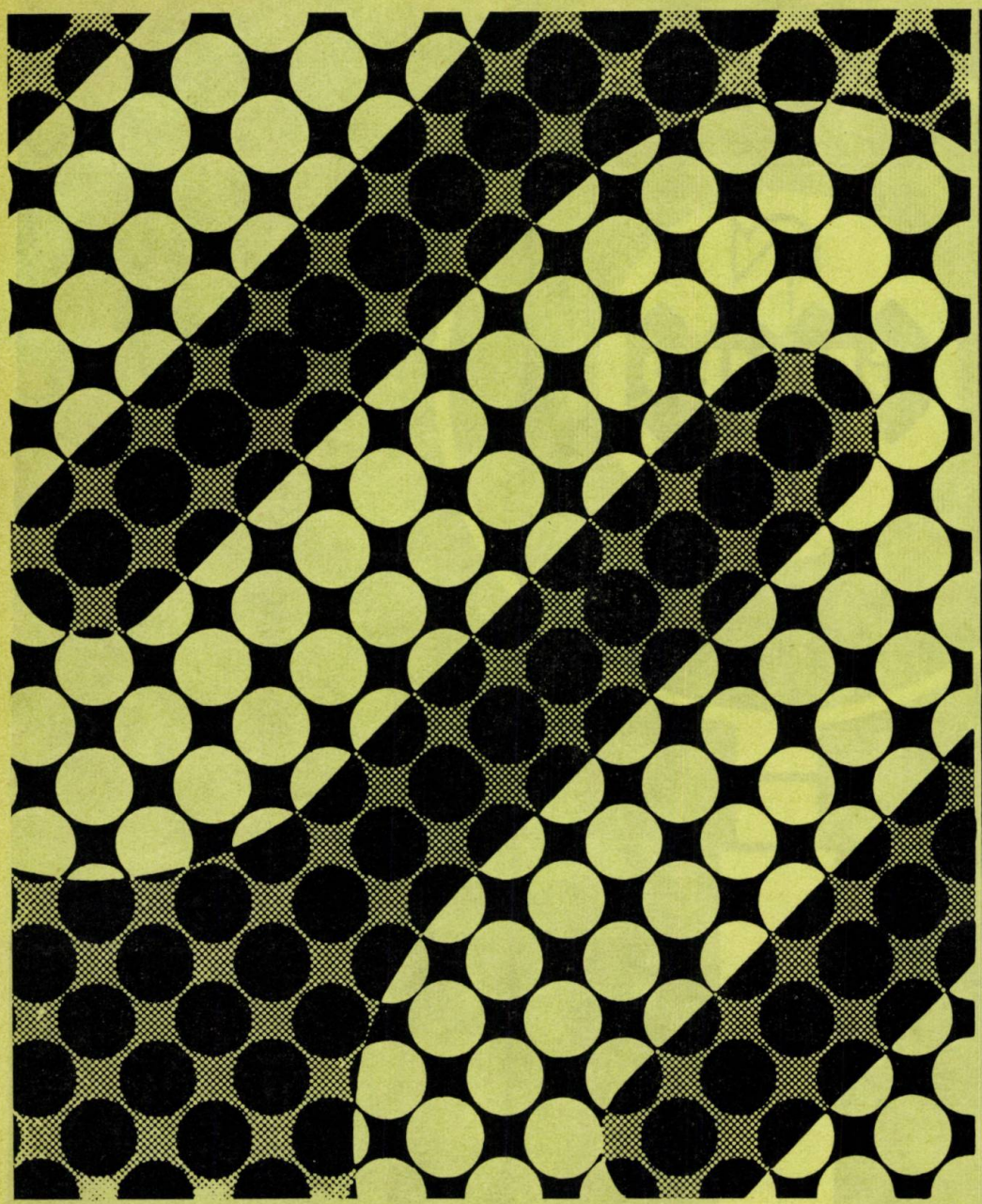
Construiește: uzine petrochimice, rafinării de petrol, rafinării de zahăr, fabrici de celuloză și hîrtie, fabrici de materiale plastice, fabrici de acizi azotic, sulfuric și fosforic, fabrici de coloranți, fabrici de fibre sintetice.

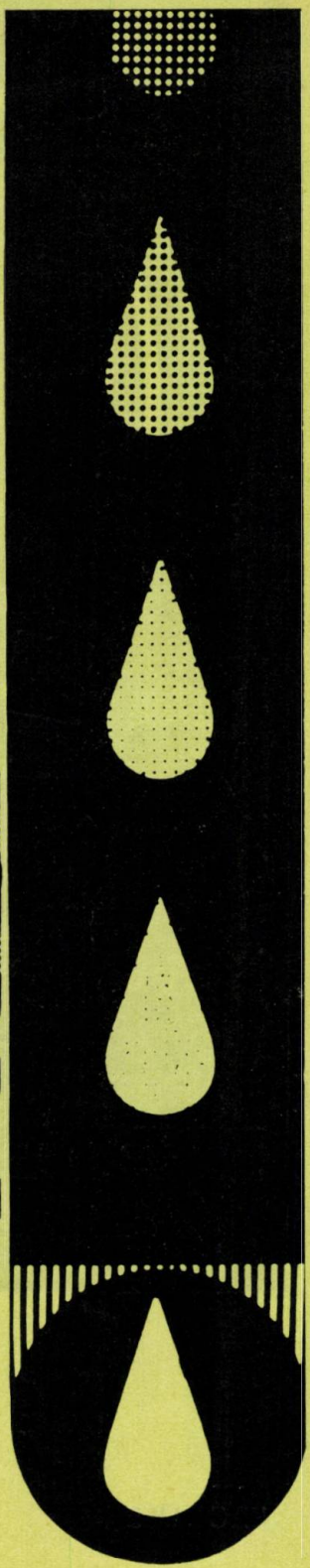
PRODUSE
FARMACEUTICE
ȘI CHIMICE E. V.

Simbol al nivelului înalt de dezvoltare tehnico-științifică, al controlului sever de stat și al experimentărilor de clinică ale medicamentelor din Repubica Democrată Germană.

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE R. V.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ





Din Wolfen:

WOFATIT

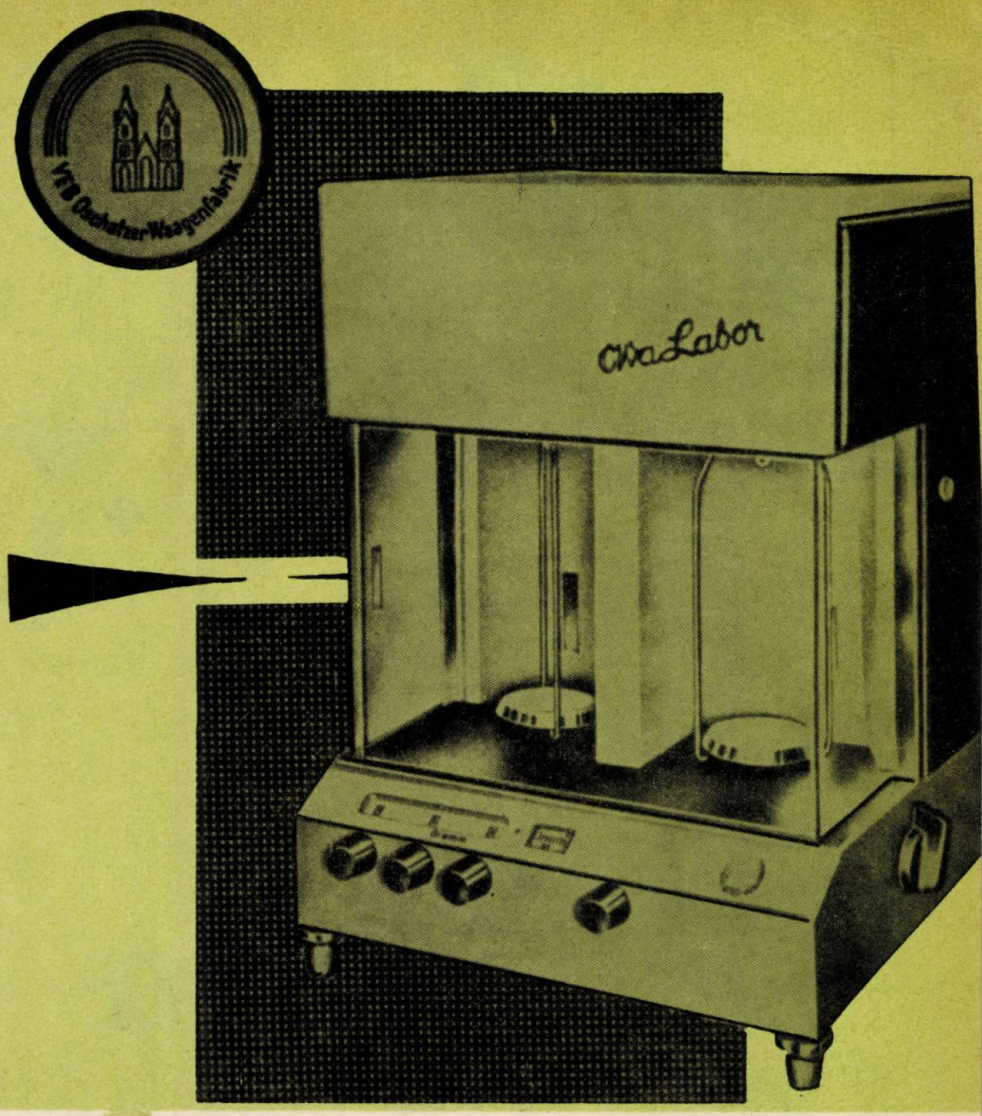
- Schimbător de cationi
- Schimbător de anioni
- Ionit mixt
- Răşini de adsorbţie
- Răşini speciale

Consultaţii tehnice se pot obţine direct de la
VEB FARBENFABRIK WOLFEN, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Informaţii de export: Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
102 Berlin 2, Căsuţa poştală 1505

Balanţe de precizie „OWA-LABOR"

Seria standardizată de tipuri 705 — 02 la 705 — 05

Această serie de tipuri s-a realizat în condiţiile unei standardizări maxime. Ea cuprinde patru tipuri cu caracteristici tehnice de măsurare diferite, ceea ce permite utilizarea acestor balanţe în diverse scopuri. Balanţele se pot folosi la determinarea unor greutăţi necunoscute şi la efectuarea unor cîntăriri comparative. Cîntăriri de precizie pînă la greutatea maximă de 200 g. Greutăţile se aplică în mod mecanic.
Marile avantaje ale acestor balanţe asigură o cîntărire rapidă şi exactă.



EXPORTATOR:

Deutsche Export-und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H.
Berlin C. 2,
Schicklerstrasse 7

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

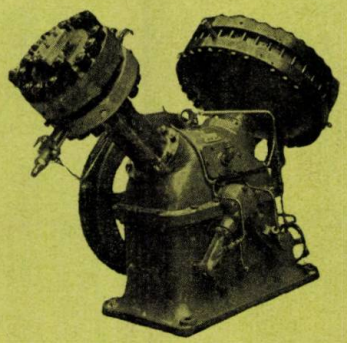
pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oţel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze

periculoase sau radioactive.

COMPRESOARE
şi
POMPE DE CIRCULAŢIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile.



CORBLIN

78—90 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19

FRANCE

Telex. 25905. Corblin Paris

ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile, cu debit fix sau reglabil în mers, cu cap independent pentru lichide

periculoase sau radioactive.

POMPE DOZATOARE

cu membrană la toate presiunile.

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine şi frecvenţă reglabile.

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ŞI PRODUSE PETROCHIMICE din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej

PRODUCE:

CAUCIUC SINTETIC în sortimentele:

— CAROM 1500 — cauciuc butadienstirenic cu antioxidant care colorează la lumină.

— CAROM 1502 — cauciuc butadienstirenic cu antioxidant rezistent la lumină.

— CAROM 1712 — cauciuc butadienstirenic extins cu 37,5 părţi ulei.

POLISTIREN în sortimentele:

— Polistiren de uz general
— Polistiren antişoc
— Polistiren expandat standard
— Polistiren expandat ignifugat

FENOL SINTETIC — via cumen

ACETONĂ SINTETICĂ — via cumen

COLOROM

CODLEA

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

1966 JAN 1

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC NĂVODARI

Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Bioxid de siliciu coloidal
Concentrat de seleniu
Utilaj chimic

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

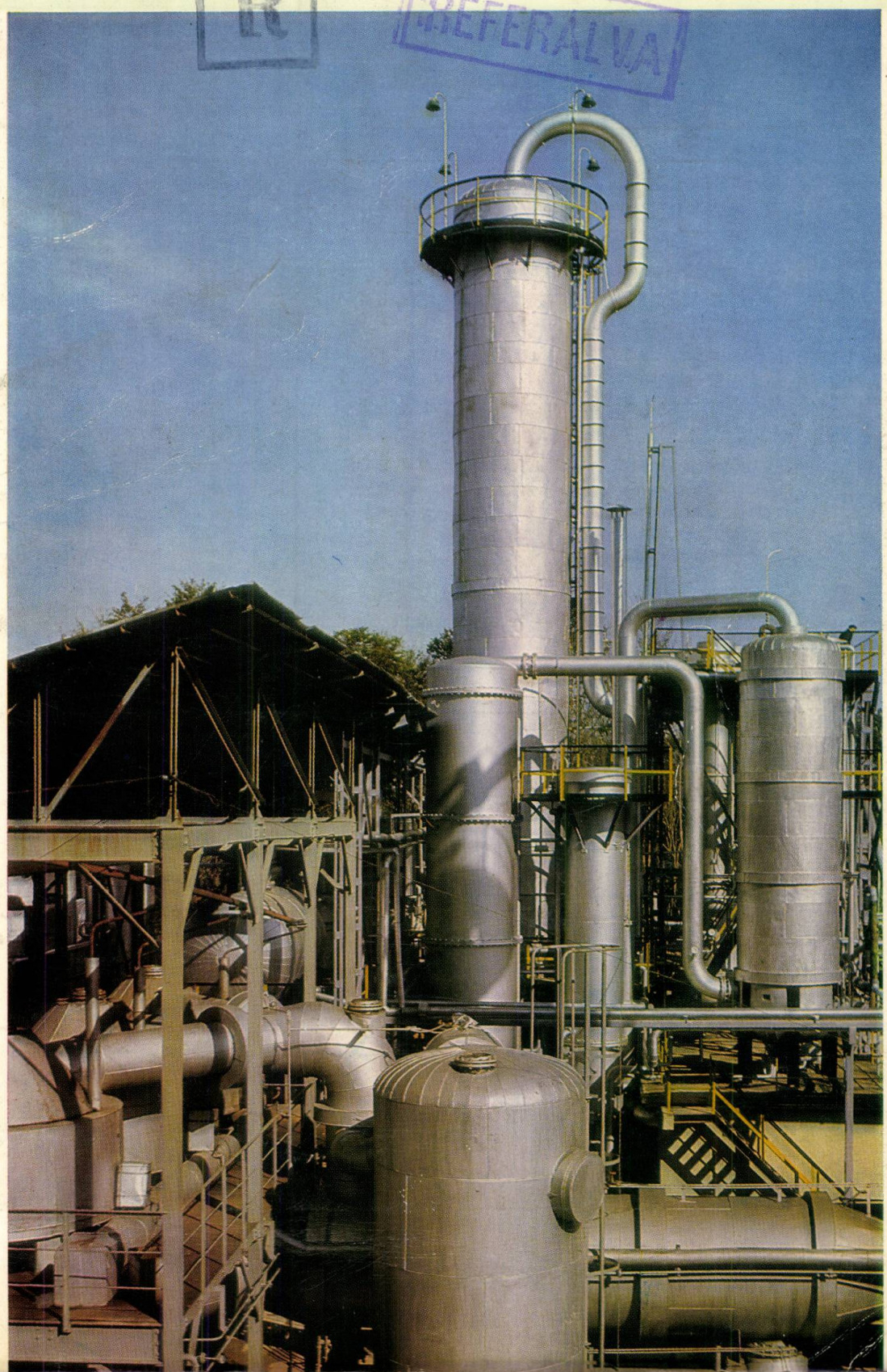
11

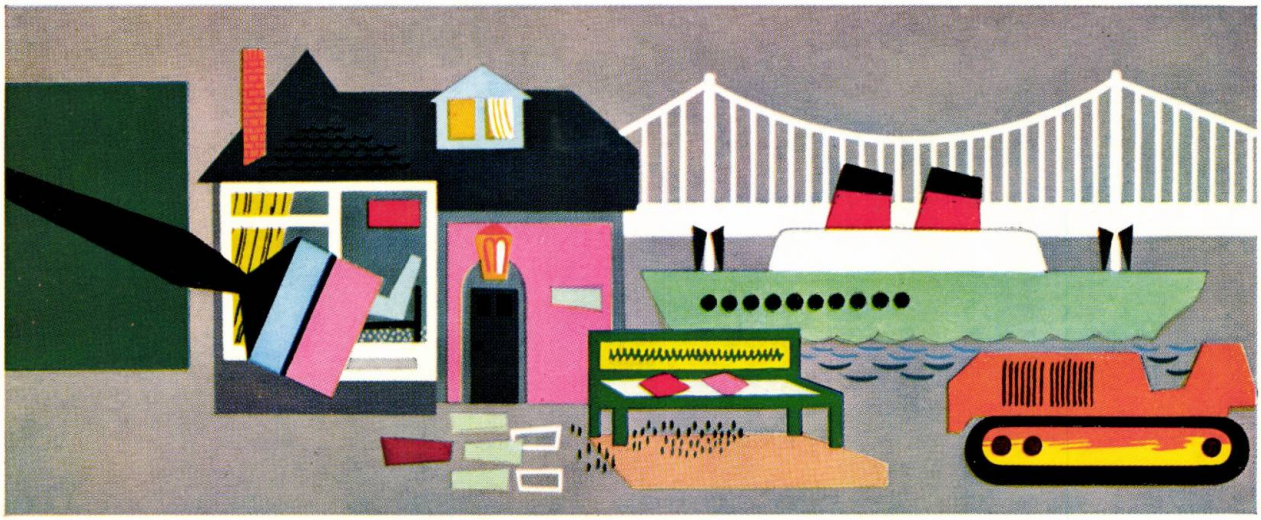
NOIEMBRIE 1966 ★ BUCUREȘTI

Vol. 17, pag. 661—718 ★ ROMÂNIA

R

REFERATIVA





TIOXIDE

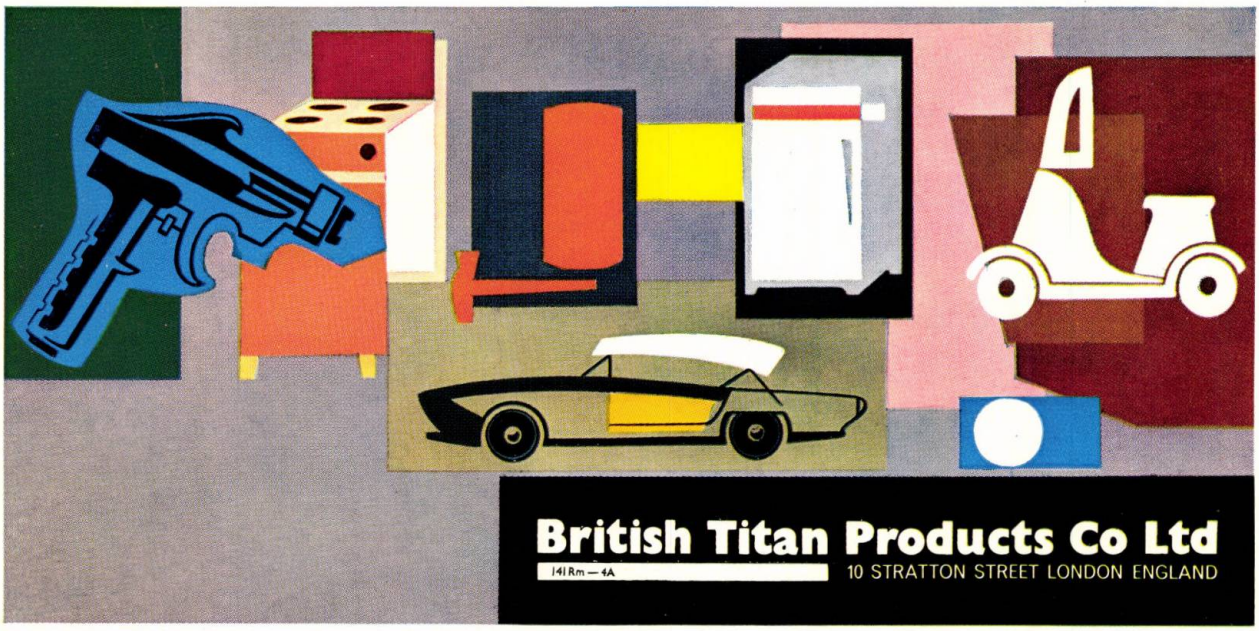
PENTRU ALB INTENS ȘI CULORI STRĂLUCITOARE

Sorturile noi și perfecționate de pigmenți TIOXIDE au făcut posibilă realizarea unor calități superioare de vopsele precum și materiale plastice, produse papetare, cerneluri, cauciuc, pardoseli și o gamă largă de alte aplicații.

Particulele fine și uniforme de TIOXIDE conferă produselor o opacitate superioară cu un alb strălucitor, lipsă de aglomerare, permițînd în același timp reducerea timpului de măcinare, o sedimentare mai redusă, asigurînd astfel straturi de finisare excepționale.

BTP cel mai mare producător de pigmenți de titaniu din Europa vinde produsele sale din uzinele de la Billingham și Grimsby din Anglia în peste 70 de țări. Grupul posedă fabrici și în Australia, Canada și Africa de Sud.

BTP
TITANIUM
PIGMENTS



British Titan Products Co Ltd

141Rm—4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

F. MATHIS, R. WOLF și R. MATHIS-NOËL 661—664 Influența vecinătății moleculare asupra grupărilor $X-H$

E. MAURER 665—668 Contribuții la studiul sulfatării alcoolilor grași cu lungimea de lanț $C_{10}-C_{20}$, proveniți din hidrogenarea directă a acizilor grași sintetici

M. WEINBERG 669—671 Sinteza 4,4′-tio-bis(6-*terț*-butil-3-metilfenol) — stabilizator și antioxidant pentru materiale plastice

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU, I. MOLDOVAN și A. JOLONCOVSCHI 672—675 Extracția lichid — lichid a metalelor rare și comune cu ajutorul acizilor organo-fosforici. II

S. APOSTOLACHE 676—678 Studiu asupra parametrilor dinamici ai schimbului ionic

R. Z. TUDOSE 679—686 Procedee oscilatorii pentru intensificarea operațiilor din industria chimică. II. Transfer de masă

S. PETRAȘCU 687—691 Contribuții la microdeterminarea ditiocarbamaților

N. Z. BRUJA 692—693 Dozarea spectrofotometrică a flavon-7-oxiacetatului de etil din comprimatele de oxiflavil

D. CEAUȘESCU și L. VLAD 694—696 O metodă rapidă pentru determinarea metalelor alcaline în apele naturale

PROTECȚIA MUNCII

I. PIHULEAC 697—702 Decontaminarea suprafețelor și obiectelor contaminate cu substanțe radioactive. IV. Partea experimentală. Folosirea agenților de spălare indigeni în decontaminarea materialelor textile

SCURTE COMUNICĂRI

M. ZAPAN, D. NARTI și V. ANDREESCU 703—704 Potențialul electric de schimb ionic al nămolului de turbă de la Poiana Stampei (stațiunea Vatra Dornei)

P. GH. ZUGRĂVESCU și M. A. ZUGRĂVESCU 704—705 Metodă pentru determinarea urmelor de impurități în gaze (acetilenă, hidrogen fosforat, hidrogen arseniat, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon)

I. BĂDILESCU 705—706 Sinteza unor *N*-aril- și *N,N*-dialchil-*p*-clorbenzensulfonamide

CRONICĂ

706—707

DOCUMENTARE

707—714

INFORMAȚII ECONOMICE

715—716

CĂRȚI NOI

717

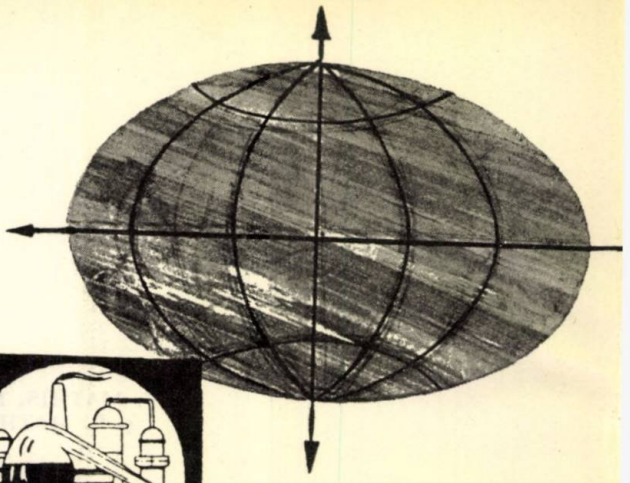
COMITETUL DE REDACȚIE

Dr. ing. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Instalația de metanol de la Combinatul chimic — Victoria.

The frontcover shows the methanol plant at the Chemical Works Victoria

Снимок на первой обложке представляет установку для производства метанола на химкомбинате Виктория



CHIMIMPORT
BUCURESTI

HOCHWERTIGE RUMÄNISCHE HE FARBSTOFFE:

- Direkt — Farbstoffe
- Direkt — lichtechte Farbstoffe
- Säure — Farbstoffe
- Schwefel — Farbstoffe
- Azonaphtol — Farbstoffe
- Induline

FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE
FÜR DIE LEDERINDUSTRIE
FÜR DIE PAPIERINDUSTRIE

Allein — Exporteur von Rumänien :

CHIMIMPORT

BUKAREST Bd. Republicii, 10 — Postfach 525
Telefon 16.06.36 Telex 215 Telegrammadresse:
CHIMIMPORT BUCUREŞTI

Contents

F. MATHIS, R. WOLF and R. MATHIS NOËL
The influence of the molecular vicinality on the X — H groups..... 661

E. MAURER,
Contributions to the sulfatation study of the fatty alcohols with a C_{10} — C_{20} chain, obtained by the direct hydrogenation of the synthetic fatty acids. 665

M. WEINBERG,
The synthesis of the 4,4'-thio-bis-(6-terț-buthyl-3-methylphenol) — a stabilizer and autooxidant for plastic materials.. 669

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU, I. MOLDOVAN and A. JOLONCOVSKI,
The liquid-liquid extraction of the rare and common metals by the aid of organophosphoric acids. II. 672

S. APOSTOLACHE,
The study of the dynamic parameters of the ion exchange..... 676

R. Z. TUDOSE,
Oscillatory procedures for the intensification of processes in the chemical industry. II. Mass transfer..... 679

S. PETRAȘCU,
Contributions to the microdetermination of dithiocarbamates 687

N. Z. BRUJA,
The spectrophotometric determination of the ethyl flavon-7-oxiacetate in oxiflavil tablets 692

D. CEAUȘESCU and L. VLAD,
A rapid method for the determination of alkali metals in natural maters.... 694

LABOUR PROTECTION

I. PIHULEAC,
The decontamination of surfaces and objects contaminated with radioactive substances. IV. Experimental part. The use of indigenous detergents for the decontamination of textile materials. 697

BRIEF REPORTS

M. ZAPAN, D. NARTI and V. ANDREESCU,
The electrical ionic exchange potential of the Poiana Stampei (Vatra Dornei) 703

P. GH. ZUGRĂVESCU and M. A. ZUGRĂVESCU,
A method for the determination of trace impurities in gases (acetylene, hydrogen phosphide, hydrogen arsenide, hydrogen sulfide, carbon bioxide) 704

I. BĂDILESCU,
The synthesis of some N-aryl- and N,N-dialkyl-p-chlorbenzen-sulfonamides.. 705

CHRONICLE 706
DOCUMENTATION 707
ECONOMIC INFORMATIONS 715
NEW BOOKS 717

E. Maurer: **Contributions to the sulfatation study of the fatty alcohols with a C_{10} — C_{20} chain obtained by the direct hydrogenation of the synthetic fatty acids.**

Many experimental determinations showed that the sulfatability of the indigenous fatty alcohols obtained by the direct reduction of the acids, produced by paraffinoxidation in the case of continous and discontinous sulfatation with sulfuric acid of various concentrations, is lower than of the fatty alcohols obtained from natural acids, because of the high content of hydrocarbons of these alcohols, it was pointed out that this different behaviour does not influence negatively the quality of the final products. In view of following the behaviour of the different sulfated products, a diagram acidity index — active substance is given for the experimental results.

Rev. Chim. 17, 11, p. 665
D. C. 661.725.68.095.17

A. Cornea, T. Segărceanu, I. Moldovan and A. Joloncovski: **The liquid liquid extraction of the rare and common metals by the aid of organophosphoric acids. II.**

The authors present the studies made on industrial solutions, containing indium, arsene, germanium, iron, copper, zinc, cadmium, tin, antimony in view of their separation and the obtention of a concentrated indium solution. To this purpose the liquid-liquid extraction method, in which the extracting agent were the 2-ethyl-hexyl-phosphoric acids, dissolved in petroleum, was used.
The authors studied the equilibrium, distribution of the metals and determined the purification conditions of the indium. A technological schema is presented for the recuperation of the metals by the aid of continous liquid-liquid extraction.

Rev. Chim. 17, 11, p. 672
D. C. 669.872.42.061.52

S. Apostolache: **The study of the dynamic parameters of the ion exchange.**

A method is presented for the calculus of the ion exchange columns with fixed layer band on experimental and dynamic factors established in the laboratory. By introducing the similary factor, represented by the specific height of the ion exchanger layer, the operating conditions and technological dimensions of the ion exchange columns used in various ion exchange reactions, could be determined.

Rev. Chim. 17, 11, p. 676
D. C. 661.183.123.001.1

R. Z. Tudose: **Oscillatory processes for intensifying the operations in the chemical industry. II. The mass transfer.**

The paper contains a synthesis of the researches — some of which personal — concerning the intensification of the mass transfer by means of the pulsations, vibrations and ultrasounds.
The intensification mechanism as related to the phase aggregation state is discussed and the factors decisively affecting the process are pointed out. Some conclusions are drawn concerning the optimum intensification conditions.

Rev. Chim. 17, 11, p. 679
D. C. 66.02:541.124:534.321.9

S. Petrașcu: **Contributions to the microdetermination of dithiocarbamates.**

In view of determinating the dithiocarbamates in microgram amounts, from the residues on treated plants, the widely used method consists in the acid hydrolisys of the substance, the distillation of the carbondisulfide formed and its transformation in the yellow coloured copper dialkyldithiocarbamate, which is determined spectrophotometrically.
In the present study, in view of increasing the sensibility and precision, an apparatus and operating technique are presented, allowing to determine 3—6 g of dithiocarbamte(1—2 g CS_2 with a relative error of 6% and 15—300 g of dithiocarbamate (5—100 g CS_2) with a relative error of 1%.

Rev. Chim. 17, 11, p. 687
D. C. 547.496.2.04:545.83

Содержание

Ф. МАТИС, Р. ВОЛЬФ и Р. МАТИС НОЕЛЬ:
Влияние молекулярной смежности на группировки X—H..... 661

Е. МАУРЕР:
К вопросу об изучении сульфатации жирных спиртов с длиной цепи C_{10}—C_{20}, получающихся при непосредственном гидрировании синтетических жирных кислот.... 665

М. ВАЙНБЕРГ:
Синтез 4,4′ тио-бис (6-трибутил-3-метилфенол) — стабилизатор и антиокислитель для пластмасс 669

А. КОРНЯ, Т. СЕГЭРЧАНУ, И. МОЛДОВАН и А. ЖАЛОНКОВСКИЙ:
Экстракция жидкость-жидкость редких и обыкновенных металлов при помощи фосфоро-органических кислот 672

С. АПОСТОЛАКЕ:
Изучение динамических параметров ионообмена..... 676

Р. З. ТУДОСЕ:
Осцилляторные способы интенсификации операций в химической промышленности, II, Массовой перенос..... 679

С. ПЕТРАШКУ:
К вопросу о микроопределении дитиокарбаматов 687

Н. З. БРУЖА:
Спектрофотометрическое дозирование флавон-7-оксиацетата этила в таблетках оксифлавила.... 692

Д. ЧАУШЕСКУ и Л. ВЛАД:
Быстрый метод определения щелочных металлов в природных водах 694

ОХРАНА ТРУДА

И. ПИХУЛЯК:
Деконтаминация поверхностей и предметов, загрязненных радиоактивными веществами. IV. Экспериментальная часть. Применение отечественных моющих агентов при деконтаминации текстильных материалов 697

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ЗАПАН, Д. НАРТИ и В. АНДРЕЕСКУ:
Электрический потенциал ионообмена торфяного шлама в Пояне Стампей (на курорте Ватра Дорней)..... 703

П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ и М. А. ЗУГРЭВЕСКУ:
Метод определения следов примесей в газах (ацетилена, фосфорнокислого водорода, мышьякового водорода, сернистого водорода, углекислоты) 704

И. БЭДУЛЕСКУ:
Синтез некоторых — арил и М-диалкил-п-хлорбензен-сульфонамидов 705

ХРОНИКА 706
ДОКУМЕНТАЦИЯ 707
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 715
НОВЫЕ КНИГИ 717

Е. Маурер: **К вопросу об изучении сульфатации жирных спиртов с длиной цепи C_{10}—C_{20}, получающихся при непосредственном гидрировании синтетических жирных кислот.**

В результате многочисленных экспериментальных определений показано, что сульфатирующая способность отечественных жирных спиртов, получающихся путем непосредственного восстановления кислот при окислении парафина, в случае прерывной и непрерывной сульфатации серной кислоты различной концентрации, является более низкой по сравнению с жирными спиртами, полученными из натуральных кислот, благодаря, главным образом, высокому содержанию в указанных спиртах углеводородов и что, в основном, указанная разница не влияет отрицательно на возможность использования полученных готовых продуктов. В целях наблюдения за поведением различных загрузок сульфатированных продуктов составлена диаграмма, показатель кислотности активного вещества, в которой представлены результаты экспериментальных определений.

Rev. Chim. 17, 11, p. 665
Д.К. 661.725.68.095.17

А. Корня, Т. Сегэрчану, И. Молдован и А. Жолонковский: **Экстракция жидкость-жидкость редких и обыкновенных металлов при помощи фосфоро-органических кислот. II,**

Авторы приводят исследования, проведенные в отношении промышленных растворов, содержащих индий, мышьяк, германий, железо, медь, цинк, кадмий, олово, сурьму, в целях выделения их и получения концентрированного раствора индия. Для этой операции применялась мета-экстракция жидкость-жидкость, в которой экстрагирующим агентом являлись (2-этилгексил) фосфорные кислоты, растворенные в керосине.

Изучено равномерное распределение металлов и определены условия очистки индия. Приводится технологическая схема рекуперации металлов при помощи экстракции жидкость-жидкость в непрерывном процессе.

Rev. Chim. 17,11, p. 672
Д.К. 669.872.42.061.52

С. Апостолаке: **Изучение динамических параметров ионообмена.**

В данном исследовании приводится метод расчета ионообменных колонн с неподвижным слоем на основе экспериментальных и динамических факторов, которые могут быть установлены в лабораторной фазе. Путем введения фактора подобия, представленного удельной высотой слоя ионообменной массы, можно определить условия работы и технологические размеры ионообменных колонн, применяющихся для различных ионообменных реакций.

Rev. Chim. 17, 11, p. 676
Д.К. 661.183.123.001.1

Р. З. Тудосе: **Осцилляторные способы интенсификации операций в химической промышленности, II, Массовой перенос.**

Работа представляет собой синтез исследований (отчасти личных) по интенсификации массового переноса при помощи пульсаций, вибраций и ультразвука.

Обсуждается механизм интенсификации в зависимости от агрегативного состояния фаз и отмечаются факторы, решающе влияющие на процесс. На этой основе делаются выводы об оптимальных условиях интенсификации.

Rev. Chim. 17, 11, p. 679
Д.К. 66.02:541.124:534.321.9

С. Петрашку: **К вопросу о микроопределении дитиокарбаматов.**

Для определения дитиокарбаматов в количествах порядка микрограммов из остатков обрабатываемых растений, наиболее применяемый метод состоит в кислом гидролизе вещества, отгонке образующегося сероуглерода и превращении его в диалкил-дитиокарбамат желтой меди, определяемой спектрофотометрическим методом.

В настоящей работе, имеющей целью повышение чувствительности и точности, приводится аппаратура и техника работы, позволяющие определить содержание 5—6 микрограммов дитиокарбамата (1—2 микрограмма сероуглерода) с относительной погрешностью около 6% и 15—300 микрограммов дитиокарбамата (5—100 г CS_2) с относительной погрешностью равной 1%

Rev. Chim. 17, 11, p. 687
Д.К. 547.496.2.04 : 545.83

Inhalt

F. MATHIS, R. WOLF und R. MATHIS NOËL,
Der Einfluss der Nachbarmoleküle auf die Gruppen X — H..... 661

E. MAURER,
Beiträge zum Studium der Sulfatierung der Fettalkohole C_{10} — C_{20}, die durch Hydrierung der synthetischen Fettsäuren hergestellt werden..... 665

M. WEINBERG,
Die Synthese des 4,4'-Thio-bis-(6-tert. buthyl-3-methylphenols) — Stabilisator und Antioxidationsmittel für Kunststoffe 669

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU, I. MOLDOVAN und A. JOLONCOWSKI,
Die Extraktion flüssig-flüssig von seltenen und üblichen Metallen mittels phosphororganischen Säuren. II. Teil. Die Verwendung von inländischen Waschmitteln zur Entseuchung von Textilien 672

S. APOSTOLACHE,
Studium der dynamischen Parameter des Ionenaustausches 676

R. Z. TUDOSE,
Oszillatorische Verfahren zur Intensivierung der Prozesse in der chemischen Industrie. II. Massenübertragung 679

S. PETRAŞCU,
Beiträge zur Mikrobestimmung der Dithiocarbamate 687

N. Z. BRUJA,
Die spektrophotometrische Bestimmung des Ethyl-flavon-7-oxyacetats in Oxiflavil-Tabletten 692

D. CEAUŞESCU und L. VLAD,
Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Alkalimetallen in natürlichen Gewässern 694

I. PIHULEAC,
Die Entseuchung der mit radioaktiven Substanzen verunreinigten Oberflächen und Objekte. IV. Experimenteller Teil. Die Verwendung von inländischen Waschmitteln zur Entseuchung von Textilien.... 697

KURZREFERATE

M. ZAPAN, D. NARTI und V. ANDREESCU,
Das elektrische Ionenaustausch — Potential des Schlammes von Poiana Stampei (Vatra Dornei) 703

P. GH. ZUGRĂVESCU und A.M. ZUGRĂVESCU
Methode zur Bestimmung von Spuren-Verunreinigungen in Gasen (Acethylen, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd)..... 704

I. BĂDILESCU,
Die Synthese von N-Aryl- und N,N-Dialkyl-p-chlorbenzolsulfonamiden 705

CHRONIK 706
DOKUMENTATION 707
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 715
NEUE BÜCHER 717

E. Maurer: **Beiträge zum Studium der Sulfatierung der Fettakohole C_{10} — C_{20}, die durch direkte Hydrierung der synthetischen Fettsäuren hergestellt werden.**

Es wird experimentell gezeigt, dass die Sulfatierungskapazität der inländischen Fettalkohole, die durch direkte Reduktion der Säuren aus der Parafinoxydation erzeugt werden, im Falle der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Sulfatierung mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen geringer ist als die der Fettalkohole aus natürlichen Säuren, was dem grossen Gehalt an Kohlenwasserstoffen dieser Alkohole zuzuschreiben ist. Dieses verschiedene Verhalten beeinflusst nicht die Qualität der erzeugten Endprodukte. Zwecks Verfolgung des Verhaltens der verschiedenen sulfatierten Produkte wurde ein Diagram Säuerindex-Aktivsubstanz ausgearbeitet in welchem die Versuchsergebnisse dargelegt sind.

Rev. Chim. 17, 11, p. 665
D. K. 661.725.68.095.17

A. Cornea, T. Segărceanu, I. Moldovan und A. Joloncowski: **Die Extraktion flüssig-flüssig von seltenen und üblichen Metallen mittels phosphor-organischen Säuren, II.**

Die Verfasser beschreiben ein Studium der industriellen Lösungen mit Indium-, Arsen-, Germanium-Eisen-, Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Zinn-, Antimoniumgehalt zwecks deren Trennung und Erhaltung einer konzentrierten Indiumlösung. Zu diesem Zweck wurde die Methode der Extraktion flüssig-flüssig verwendet, mit als Extraktionsmittel im Petroleum gelöste 2, Ethyl-hexyl-phosphorsäuren.
Es wurde die Verteilung der Metalle und der Gleichgewichtsbedingungen untersucht und die Reinigungsbedingungen des Indiums bestimmt.
Es wird gleichfalls ein technologisches Schema zur Rückgewinnung der Metalle mit Hilfe der kontinuierlichen Extraktion flüssig-flüssig dargelegt.

Rev. Chim. 17, 11, p. 672
D. K. 669.872.42.061.52

S. Apostolache: **Studium der dynamischen Parameter des Ionenaustausches.**

Im Studium wird eine Berechnungsmethode der Ionenaustausch-Kolonnen mit Festbett auf Grund der experimentellen und dynamischen Faktoren die im Labor festgestellt wurden, dargestellt. Durch Einführung des Aehnlichkeitsfaktors — die spezifische Höhe der Ionenaustausch-Schicht — können die Arbeitsbedingungen und technologischen Abmessungen der Ionenaustausch-Kolonnen für verschiedene Ionenaustausch-Reaktionen bestimmt werden.

Rev. Chim. 17, 11, p. 676
D. K. 661.183.123.001.1

R. Z. Tudose: **Oszillatorische Verfahren zur Intensivierung der Operationen in der chemischen Industrie. II. Stoffaustausch**

Der Beitrag stellt eine Synthese der teils persönlichen Untersuchungen über Intensivierung des Stoffaustausches mit Hilfe von Pulsationen, Schwingungen und Überschall dar.
Es wird der Intensivierungsmechanismus in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Phasen besprochen und es werden die Faktoren, welche einen ausschlaggebenden Einfluss auf den Prozess ausüben, hervorgehoben. Auf dieser Grundlage werden Schlüsse über die optimalen Bedingungen der Intensivierung gezogen.

Rev. Chim. 17, 11, p. 679
D. K. 66.02:541.124:534.321.9

S. Petraşcu: **Beiträge zur Mikrobestimmung der Dithiocarbamate.**

Zwecks Bestimmung der Dithiocarbamate in Mikrogramm-Mengen in Pflanzenrückständen wird die Aktivsubstanz einer sauren Hydrolyse unterworfen, das gebildete CS_2 abdestilliert und in gelbes Kupferdialkyl-dithiocarbamat verwandelt und spektrophotometrisch bestimmt.
Im Artikel wird zwecks Erhöhung der Empfindlichkeit und Präzision eine Apparatur und Arbeitstechnik dargelegt, welche es ermöglicht 3—6 g Dithicarbamat (1—2 g CS_2) mit einem relativen Fehler von ungefähr 6% und 15—300 g Dithiocarbamat (5—100 g CS_2) mit einem relativen Fehler von 1% zu bestimmen.

Rev. Chim, 17, 11, p. 687
D. K. 547.496.2.04:545.83

Sommaire

F. MATHIS, R. WOLF et R. MATHIS NOËL:
Influence de l'environnement moléculaire sur les groupements X — H..... 661

E. MAURER:
Contribution à l'étude de la sulfatation des alcools gras ayant une longueur de chaîne de C_{10} à C_{20} et provenant de l'hydrogénation directe des acides gras synthétiques 665

M. WEINBERG:
Synthèse du 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-3-méthylphénol) — stabilisant et antioxydant pour matières plastiques..... 669

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU, I. MOLDOVAN et A. JOLONCOVSKI:
Extraction liquide-liquide des métaux rares et communs à l'aide des acides organo-phosphoriques. II. 672

S. APOSTOLACHE:
Étude des paramètres dynamiques de l'échange ionique 676

R. Z. TUDOSE:
Procédés oscillatoires pour l'intensification des opérations de l'industrie chimique II. Transfert de masse 679

S. PETRAŞCU:
Contribution à la microdétermination des dithiocarbamates 687

N. Z. BRUJA:
Dosage spectrophotométrique du flavon-7-oxyacétate d'éthyle dans les comprimés d'oxyflavyl 692

D. CEAUŞESCU et L. VLAD:
Méthode rapide de détermination des métaux alcalins dans les eaux naturelles 694

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

I. PIHULEAC:
Décontamination des surfaces et des objets contaminés par les substances radioactives. IV. Partie expérimentale. Emploi des agents de lavage indigènes dans la décontamination des textiles..... 697

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. ZAPAN, D. NARTI et V. ANDREESCU:
Potentiel électrique d'échange ionique de la boue de tourbe de Poiana Stampei (station Vatra Dornei) 703

P. GH. ZUGRĂVESCU et M. A. ZUGRĂVESCU:
Méthode de détermination des traces d'impuretés dans les gaz (acétylène, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, hydrogène sulfuré, bioxyde de carbone)..... 704

I. BĂDILESCU:
Synthèse des N-aryl et N-N-dialkyl-p-chlorobenzène-sulfonamides..... 705

CHRONIQUE..... 706

DOCUMENTATION..... 707

INFORMATIONS..... 715

E. Maurer: **Contribution à l'étude de la sulfatation des alcools gras ayant une longueur de chaîne de C_{10} à C_{20} et provenant de l'hydrogénation directe des acides gras synthétiques.**

On a montré par de nombreuses déterminations expérimentales que la capacité de sulfatation des alcools gras indigènes, obtenus par réduction directe des acides provenant de l'oxydation de la paraffine, dans le cas de sulfatation discontinue à l'aide de l'acide sulfurique de différentes concentrations, est plus faible que celle des alcools gras obtenus à partir des acides naturels; ceci est dû surtout à la haute teneur en hydrocarbures de ces alcools et on a constaté que cette différence de comportement n'influe pas en général négativement sur la valeur d'emploi des produits finis obtenus. Afin d'étudier aussi le comportement des différents lots de produits sulfatés on a établi un diagramme: indice d'acide substance active, dans lequel on représente les résultats expérimentaux.

Rev. Chim. 17, 11, p. 665
C. D. 661.725.68.095.17

A. Cornea, T. Segărceanu, I. Moldovan et A. Joloncovski: **Extraction liquide-liquide des métaux rares et communs à l'aide des acides organo-phosphoriques. II.**

Les auteurs présentent les études effectuées sur des solutions industrielles contenant de l'indium, de l'arsenic, du germanium, du fer, du cuivre, du zinc, du cadmium, de l'étain, de l'antimoine, en vue de les séparer et d'obtenir une solution concentrée en indium. Pour cette opération on a utilisé la méthode d'extraction liquide-liquide dans laquelle l'agent d'extraction était constitué par les acides (2-éthyl-hexyl) phosphoriques dissous dans du pétrole lampant.
On a étudié la repartition des métaux à l'état d'équilibre et on a déterminé les conditions de purification de l'indium. On présente un schéma technologique pour la récupération des métaux par extraction liquide-liquide en processus continu.

Rev. Chim. 17, 11, p. 672
C. D. 669.872.42.061.52

S. Apostolache: **Etude des paramètres dynamiques de l'échange ionique.**

Dans cette étude on présente une méthode de calcul des colonnes échangeuses à couche fixe sur la base des facteurs expérimentaux et des facteurs dynamiques établis dans la phase de laboratoire. Par l'introduction du facteur de similitude, représenté par la hauteur spécifique de la couche de la masse échangeuse d'ions, on peut déterminer les conditions de travail et les facteurs de dimensionnement technologique des colonnes échangeuses d'ions, utilisables dans diverses réactions d'échange ionique.

Rev. Chim- 17, 11, p. 676
C- D. 661.183.123.001.1

R. Z. Tudose: **Procédés oscilatoires pour l'intensification des opérations dans l'industrie chimique. II. Transfert de masse.**

Le travail constitue une synthèse des recherches — en partie personnelles — relatives à l'intensification du transfert de masse à l'aide des pulsations, des vibrations et des ultrasons.
On discute le mécanisme de l'intensification en fonction de l'état d'aggrégation des phases et l'on met en évidence les facteurs qui ont une influence décisive sur le processus. Sur cette base, on tire des conclusions sur les conditions optimales d'intensification.

Rev. Chim. 17, 11, p. 679
C. D. 66.02:541.124:534.321.9

S. Petraşcu: **Contribution à la microdétermination des thiocarbamates.**

Afin de déterminer les dithiocarbamates en quantité de l'ordre de microgrammes, dans les résidus des plantes traitées, la méthode la plus utilisée consiste à faire une hydrolyse acide de la substance, suivie d'une distillation du sulfure de carbone formé et de sa transformation en dialcolyl-dithiocarbamate de cuivre jaune qui est déterminé par spectrophotométrie.
En vue d'augmenter la sensibilité et la précision de la méthode, on présente un appareillage et un mode opératoire qui permettent de déterminer de 3 à 6 microgrammes de dithiocarbamate (1 à 2 microgrammes de sulfure de carbone) avec une erreur relative de 6% environ et de 15 à 300 microgrammes de dithiocarbamate (5 à 100 μg CS_2) avec une erreur relative de 1%.

Rev. Chim. 17, 11, p. 687
C. D. 547.496.2.04:545.83

F. Mathis, R. Wolf şi R. Mathis-Noël*

INFLUENŢA VECINĂTĂŢII MOLECULARE ASUPRA GRUPĂRILOR *X*—H**

Grupările *X*H se pretează în mod deosebit la studiul efectului substituenţilor asupra proprietăţilor spectroscopice şi chimice. Vibraţiile de valenţă sînt fenomene aproape « pure »; frecvenţa lor nu depinde decît de constanta de forţă a legăturii. Învelişul electronic al atomului de H este mai simplu decît al oricărui alt atom *Y*, legat de *X*, astfel încît spectrele de rezonanţă protonică sînt relativ uşor de interpretat. Se vor examina spectrele de infraroşu şi spectrele de rezonanţă magnetică protonică ale unor grupări *X*—H (*X* = Si,Ge,O,P,N).

Se cunosc regularităţi remarcabile în ceea ce priveşte efectul substituenţilor în silani şi germani. În afara cîtorva excepţii, există, pentru frecvenţa de vibraţie a legăturii SiH sau GeH dintr-un compus *XYZ*SiH sau *XYZ*GeH, o regulă de aditivitate verificată cu o precizie de ± 2 cm^{-1}.

$$\nu_{SiH} = E_X + E_Y + E_Z$$

$$\nu_{GeH} = E'_X + E'_Y + E'_Z$$

X, *Y*, *Z* putînd fi un hidrogen, un halogen sau un radical organic.

Există o corelare exactă şi aproape liniară între parametrii *E* şi *E'*, după cum se vede din figura 1.

Aceasta a sugerat să se aleagă gruparea SiH ca grupare de referinţă faţă de care să se compare alte grupări, ca: PH, OH sau NH.

În figura 2 se observă o corelaţie netă între variaţiile frecventei legături SiH şi cele ale legăturii PH sub influenţa aceloraşi substituenţi; acest efect are acelaşi sens pentru PH şi pentru SiH.

Grupările OH (fig. 3) se clasifică în două familii. Brown a arătat că pentru alcoolii primari, alcoolii primari α-cloruraţi şi fenoli, frecvenţa de valenţă ν_{OH} este cu atît mai scăzută cu cît gruparea OH este mai acidă, pe cînd intensitatea benzii de absorbţie, respectiv A_{OH}, creşte.

În ceea ce priveşte grupările NH, figura 4 arată că trecerea de la amoniac la haloamine duce la o scădere a frecvenţei ν_{NH}; corelarea $\nu_{NH} - \nu_{SiH}$ este destul de netă; cele două frecvenţe variază în sens invers. Ea dispare dacă se examinează aminele alifatice sau aromatice.

O parte dintre efectele precedente se interpretează cu ajutorul efectelor atrăgător şi respingător de electroni: pentru SiH şi GeH, legătura *X*H este polarizată în sensul $X^{\delta-}H^{\delta+}$, astfel încît un substituent atrăgător de electroni ($-I$) micşorează această polaritate şi deci măreşte frecvenţa de vibraţie ν_{XH} şi micşorează intensitatea A_{XH} a benzii de absorbţie respective:

$$-I \longrightarrow Si^{\delta+} \longrightarrow H^{\delta-}.$$

Într-adevăr, o legătură pur ionică între doi atomi ar avea (dacă ar exista) o constantă de forţă a legăturii de valenţă mai mică decît legătura covalentă corespunzătoare, aşa după cum arată un model electrostatic grosier. Caracterul ionic crescător al legăturii micşorează deci frecvenţa de vibraţie şi, implicit, provoacă o mărire a intensităţii şi a momentului electric.

O ilustrare a acestei interpretări este dată în figurile 5 şi 6, care arată corelaţia existentă între frecvenţele ν_{GeH} şi ν_{SiH}, intensităţile A_{SiH} şi A_{GeH} şi constantele Taft σ^* ale substituenţilor la atomi de Si sau Ge. Aceste constante reprezintă o măsură a efectului inductiv.

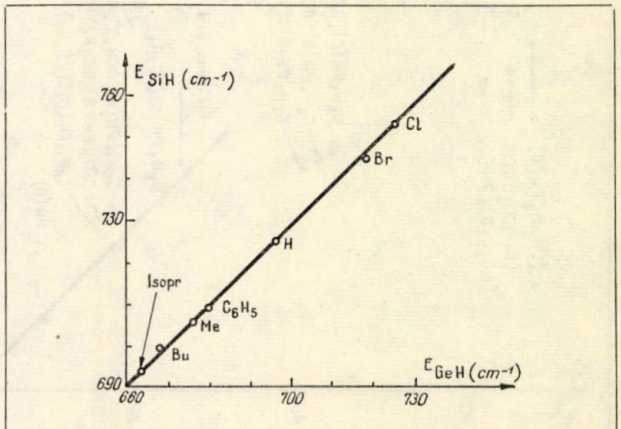


Fig. 1. Corelarea între frecvenţele vibraţiei de valenţă SiH şi GeH [1, 2].

* Facultatea de ştiinţe, Toulouse, Franţa.

** Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, iunie 1966.

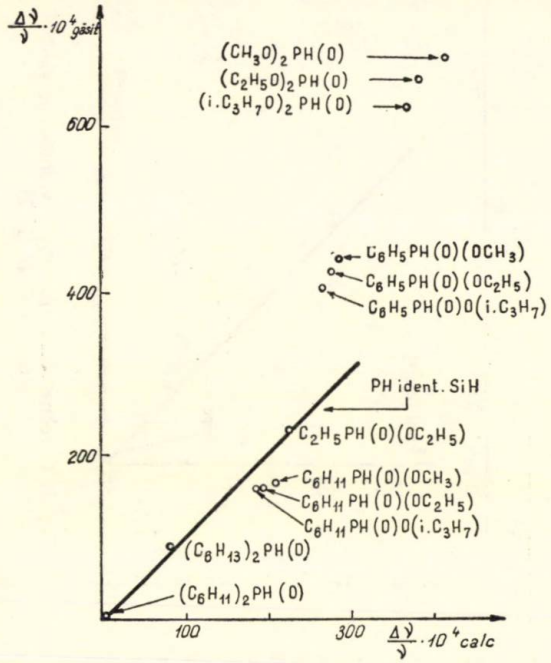


Fig. 2.

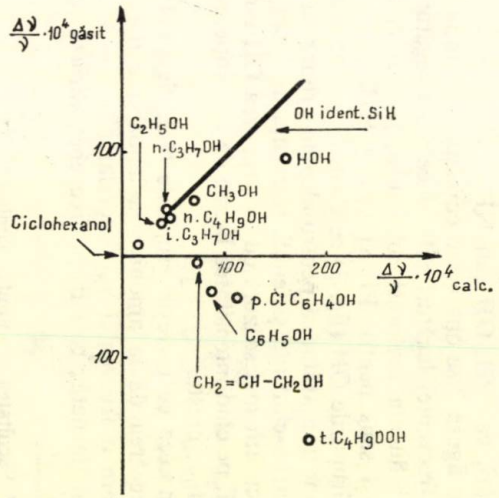


Fig. 3.

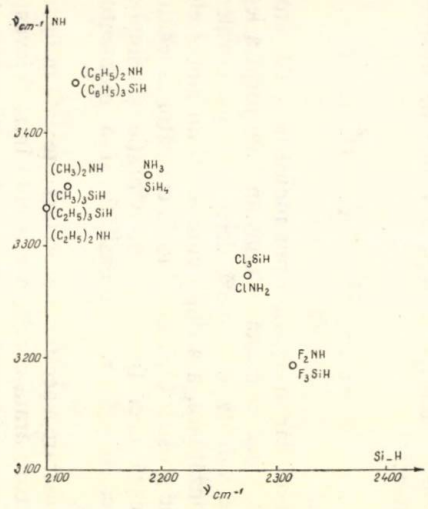


Fig. 4.

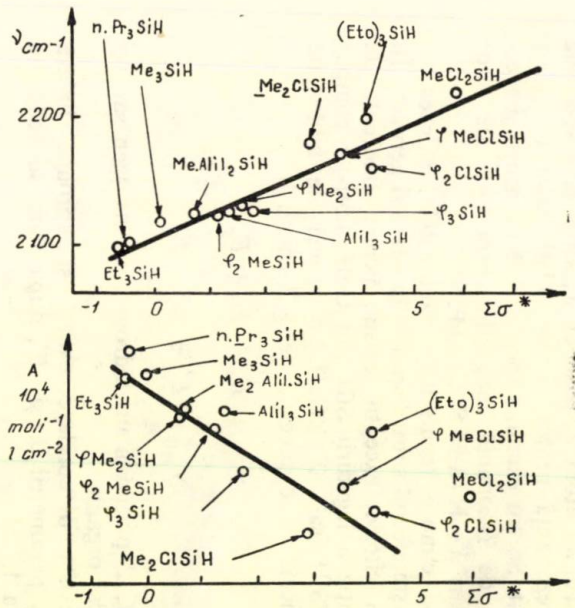


Fig. 5.

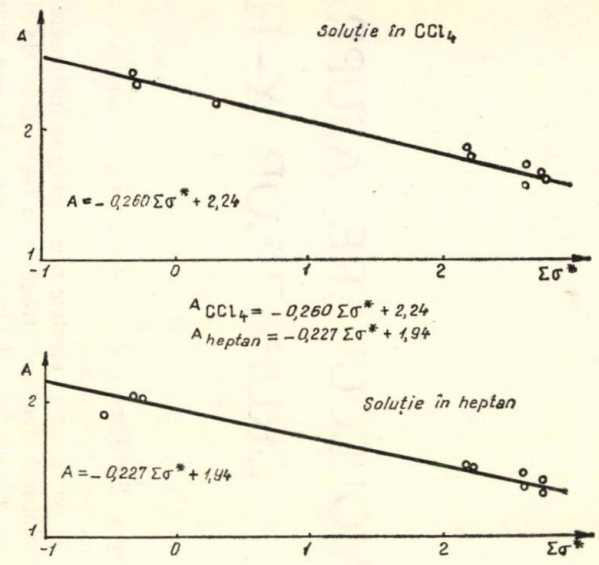


Fig. 6.

$(CH_3)_2NH$	3335	F_2NH	3193
		$C_6H_5(CH_3)N-H$	3433
H_2N-NH_2	sim. 3160	$C_6H_5-NH_2$	3484 (m.w) 3401 3443
	anti. 3360		
$ClNH_2$	sim. ?	$C_6H_5(HO)N-H$	3325
	anti. 3380	$C_6H_5-CO(C_6H_5)NH$	3447
$ClN(H)D$	(NH) 3339		
	(ND) 2490	$C_6H_5-CO(Cl)NH$	3415
Cl_2NH	3272		

Fig. 7.

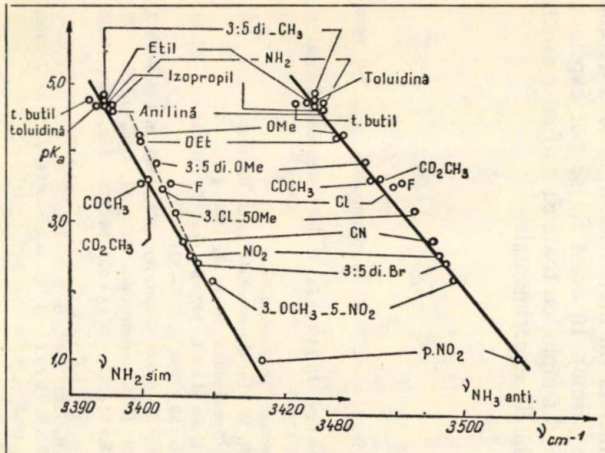


Fig. 8

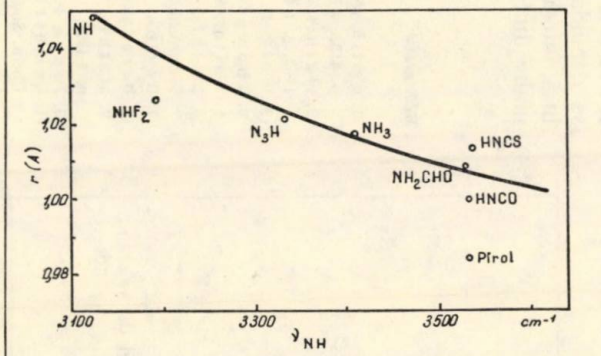


Fig. 9

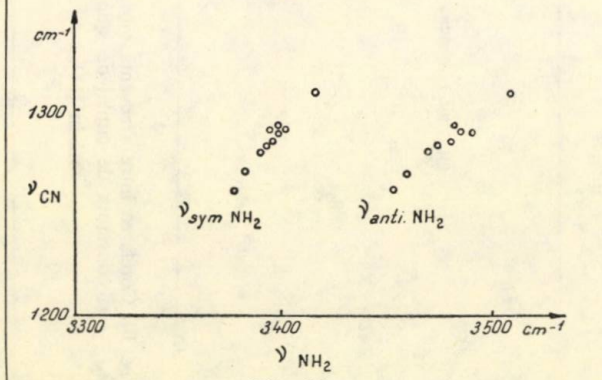


Fig. 10.

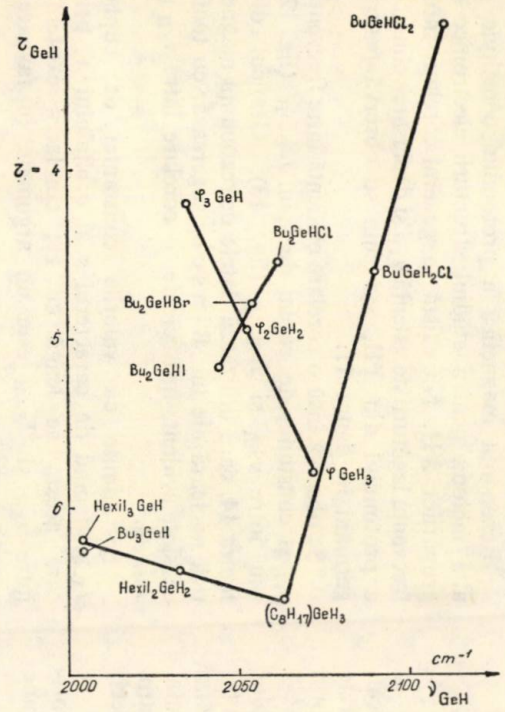


Fig. 11

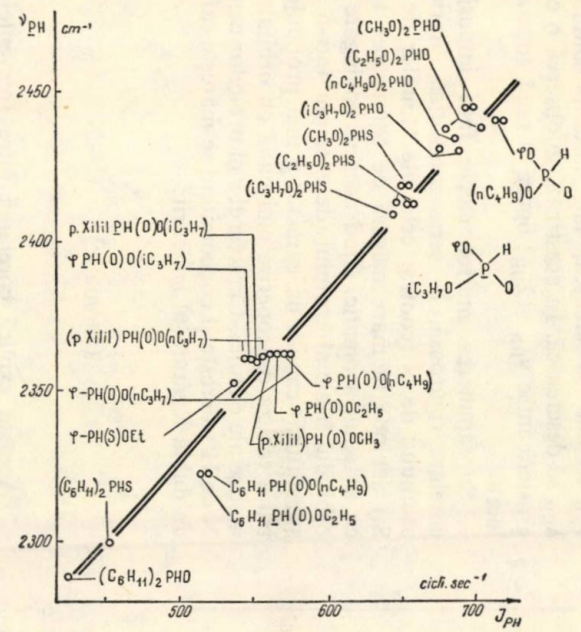


Fig. 12.

Fig. 2. Colerarea între frecvenţele vibraţiei de valenţă SiH şi PH [3]. În ordonată — variaţia relativă a frecvenţei de valenţă PH măsurată; în abscisă — variaţia relativă calculată presupunînd că efectul substituenţilor este acelaşi asupra $(\Delta\nu/\nu)_{PH}$ şi asupra $(\Delta\nu/\nu)_{SiH}$.

Fig. 3. Corelarea între frecvenţa de vibraţie SiH şi OH [3]. Graficul este construit analog cu cel din figura 2.

Fig. 4. Comparaţie între frecvenţele vibraţiei de valenţă SiH şi NH (date extrase din literatura de specialitate).

Fig. 5. Corelarea între frecvenţa ν şi intensitatea benzii de absorbţie A pentru vibraţia de valenţă SiH (în ordonată) şi suma constantelor Taft σ^* ale atomilor sau grupărilor, altele decît H, legate de Si [1, 4, 5].

Fig. 6. Corelarea între intensitatea A (10^4 moli$^{-1}\cdot$l$\cdot$cm^{-2}) a benzii de absorbţie pentru vibraţia de valenţă GeH şi suma constantelor Taft σ^* ale atomilor sau grupărilor de atomi legaţi la Ge [6].

Fig. 7. Frecvenţele vibraţiei de valenţă NH în unii compuşi. Influenţa unui substituent legat direct de azot (măsurări efectuate pe gaze sau soluţii în CCl_4; date din literatură şi măsurări făcute în laborator).

Fig. 8. Corelarea între pK_a-ul unor amine aromatice primare şi frecvenţa vibraţiei de valenţă ν_{NH_2} a acestor amine în soluţie de CCl_4; dacă nu se menţionează în mod special, substituenţii se găsesc în poziţia para [7].

Fig. 9. Corelarea între distanţele interatomice N — H şi frecvenţa vibraţiei de valenţă ν_{NH} (în parte, după [8]).

Fig. 10. Corelarea între frecvenţele vibraţiei de valenţă ale legăturii C—N (aromatice) în unele aniline substituite (după datele din literatură).

Fig. 11. Absenţa corelaţiei între frecvenţa legăturii de valenţă GeH şi deplasarea chimică a protonului GeH [9].

Fig. 12. Corelarea între frecvenţele de valenţă ν_{PH} şi constanta de cuplaj de spin $J_{^{31}P-^{1}H}$[3].

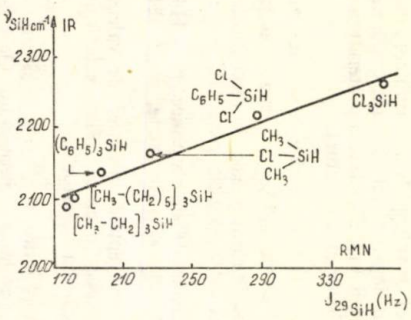


Fig. 13. Corelarea între frecvența vibrației de valență ν_{Si-H} și constanta de cuplaj de spin $J_{^{29}Si-^{1}H}$[10].

Explicația inversă se aplică uneia dintre familiile de compuși cu grupare OH. Un substituent $-I$ atrage către oxigen electronii legăturii OH, făcînd-o mai polară, scade ν_{OH} și mărește A_{OH}, făcînd concomitent ca gruparea OH să devină mai acidă:

$$-I \longrightarrow O^{\delta-} \longrightarrow H^{\delta+}$$

Cazul grupării NH este cu mult mai complicat. Haloaminele, hidroxilaminele și amidele *N*-clorurate prezintă o scădere a frecvenței ν_{NH} explicată prin raționamentul precedent (fig. 4 și fig. 7).

În cadrul aminelor aromatice sau al derivaților aromatici cu o grupare NH intraciclică, Thompson, Kreuger, Katritzky și alții au arătat că dacă gruparea NH devine mai acidă și azotul mai puțin bazic, ν_{HN} și A_{NH} cresc concomitent, variația intensității A_{NH} fiind, de altfel, mult mai mare decît aceea a A_{SiH}, A_{PH} sau A_{OH} (fig. 8).

Se pare că aceasta se datorează modificării hibridizării atomului de azot, efect care se suprapune peste acela al modificării polarității legăturii NH.

Cînd caracterul *s* al orbitalului liant al azotului (în legătură N — H) crește, teoria arată că frecvența

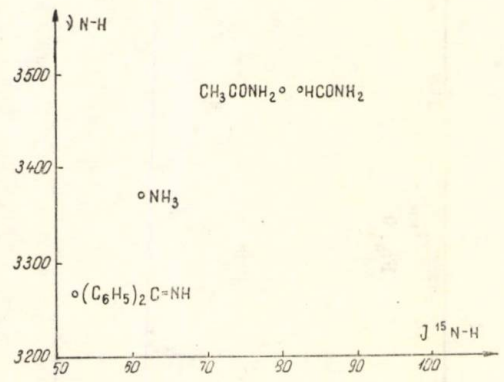


Fig. 14. Corelarea între frecvența vibrației de valență ν_{N-H} și constanta de cuplaj de spin $J_{^{15}N-^{1}H}$ indicată în [11].

ν_{NH} trebuie să crească, iar distanța interatomică λ_{NH} să descrească. În acest caz, se observă o corelare grosieră între ν_{HN} și λ_{NH}; figura 9 redă tocmai acest lucru.

Suprapunerea multor efecte face imposibilă o corelare riguroasă. În seria aromatică, hibridizarea atomului de N (contrar celei ale atomilor de O sau Si) depinde în mare măsură de conjugarea acestuia cu sistemul aromatic. Cînd această conjugare crește, orbitalul bazic al azotului (de exemplu într-o anilină substituită) capătă un caracter *p* mai pronunțat pentru a realiza o acoperire mai bună cu orbitalele aromatice ale ciclului. Caracterul *s* al orbitelor care leagă N de H va crește și concomitent se mărește caracterul de dublă legătură al legăturii:

(aromatic) $\overset{\diagup\!\diagup}{\underset{\diagdown\!\diagdown}{C-N}}$

Aceasta explică corelarea între frecvențele ν_{C-N} și ν_{NH_2}, într-o serie de aniline substituite în ciclu (fig. 10).

Rezonanța magnetică a protonului constituie o altă metodă pentru studiul structurii electronice a grupărilor *X*H. Nu există în general corelații între frecvența legăturii de valență ν_{XH} și deplasarea chimică a protonului din *X*H, așa cum se observă pentru germani în figura 11.

Se observă însă o corelare evidentă între frecvența ν_{PH} și constanta de cuplaj de spin $J_{^{31}P-^{1}H}$ (fig. 12) sau între ν_{SiH} și $J_{^{29}Si-^{1}H}$ (fig. 13). Graficul din figura 14, care utilizează datele de rezonanță magnetică nucleară ale lui Binsch, sugerează, cu toate că sînt, evident, insuficiente, o corelare între ν_{NH} și $J_{^{15}N-^{1}H}$.

Se admite că valorile constantei de cuplaj J_{X-H} depind de caracterul *s* al orbitalului *X*, prin care acesta se leagă cu H; corelarea existentă între ν_{XH} și J_{X-H} este un argument în favoarea acestei teorii.

În încheiere se menționează că separarea hibridizării orbitalilor atomilor *X* de polaritatea legăturii *X*—H este artificială (în mod evident, a doua trebuie să depindă de prima). În acest fel se pot exprima, însă, într-un mod simplu, cu toate că nu foarte exact, multe dintre datele experimentale.

Bibliografie

1. Smith, A., Angelotti, N. C. În: Spectrochim. Acta, **15**, 1959, p. 412.
2. Mathis, R., Satge, J., Mathis, F. În: Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1 463–1 472.
3. Wolf, R. Disertație, Toulouse, 1964.
4. Thompson, H. W. În: Spectrochim. Acta, **16**, 1960, p. 238–241.
5. Smith, A. În: Spectrochim. Acta, **16**, 1960, p. 87–105.
6. Mathis, R., Constant, M., Satje, J., Mathis, F. În: Spectrochim. Acta, **20**, 1964, p. 515–521.
7. Bryson, A. În: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 4 858–4 862.
8. Bernstein, H. J. În: Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 161–170.
9. Mathis, F., Satje, J., Massol, M. Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1 182.
10. Jouve, P. C. R. **262**, 1966, p. 815–817.
11. Lambert, J. B., Roberts, B. W., Roberts, J. D. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5 564–5 570.

E. Maurer*

327105/62
LEFORDITVA

Contribuţii la studiul sulfatării alcoolilor graşi cu lungimea de lanţ C_{10}—C_{20}, proveniţi din hidrogenarea directă a acizilor graşi sintetici

Sulfatarea alcoolilor alifatici superiori în scopul obţinerii agenţilor de suprafaţă este destul de mult influenţată, în afară de alţi factori, şi de natura şi calitatea alcoolilor folosiţi ca materie primă.

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate de către colectivul laboratorului de cercetări în scopul clarificării următoarelor probleme:

— capacitatea de sulfatare a alcoolilor graşi sintetici în laborator (procedeu discontinuu) şi industrial (procedeu continuu) cu acid sulfuric de diferite concentraţii, comparativ cu capacitatea de sulfatare în aceleaşi condiţii a alcoolilor naturali;

— influenţa gradului diferit de sulfatare obţinut asupra unor proprietăţi ale produselor finite.

Alcoolii sintetici folosiţi s-au obţinut industrial prin hidrogenarea directă a acizilor sintetici (fabricaţi prin oxidarea parafinelor).

Calitatea parafinelor supuse oxidării determină în mare măsură şi calitatea alcoolilor graşi obţinuţi, care se deosebesc de cei obţinuţi din acizi naturali prin următoarele:

— conţin lanţuri cu număr par şi impar de carbon (alcoolii naturali conţin numai catene cu număr par de atomi de carbon);

— conţin şi ceva catene ramificate (provenite din izoalcanii din parafina tehnică) neexistente în alcoolii graşi naturali;

— conţin mai multe hidrocarburi nesaponificabile. Această impuritate poate atinge 3—4% [1] în acizi graşi supuşi hidrogenării şi creşte de

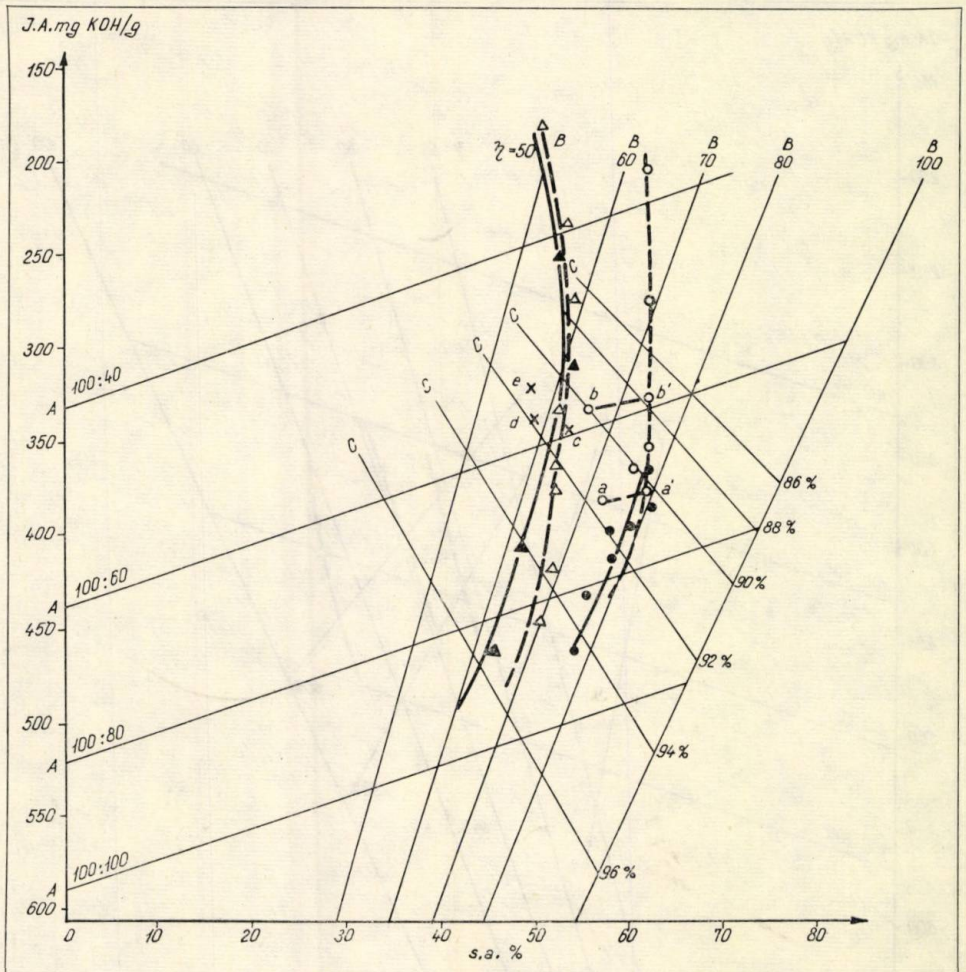


Fig. 1. Sulfatarea alcoolului C_{16} cu oleum 10%:
o —— alcool C_{16} sulfatat discontinuu; ● —— alcool C_{16} sulfatat continuu; Δ —— alcool C_{15-18} sulfatat discontinuu; ▲ — alcool C_{15-18} sulfatat continuu; × alcool C_{16} cu adaos de parafină, sulfatat.

* Laboratorul de cercetări al uzinei «Azur» — Timişoara.

obicei cu încă 1% în decursul hidrogenării la alcooli.

În scopul evaluării comparative a rezultatelor obținute la sulfatarea alcoolilor grași sintetici și a alcoolilor grași naturali, s-a conceput o diagramă indice de aciditate/substanță activă (IA/S.a.), în care s-au reprezentat datele semnificative ale sulfatării.

Diagrama din figura 1 se obține pe baza calculului stoichiometric al reacției de sulfatare. Pe ordonată se reprezintă indicele de aciditate (I.A.), în mg KOH/g, iar pe abscisă procentul de substanță activă, adică de alcool sulfatat format în reacție. Dreptele *A* reprezintă raportul în greutate între alcoolul gras și acidul sulfuric, supuse reacției. Dreptele *B* indică gradul de sulfatare obținut, iar dreptele *C* concentrația finală a acidului sulfuric din masa de reacție (adică excesul de acid rămas după sulfatare, diluat cu apa de reacție). Diagrama este valabilă pentru o anumită concentrație inițială a acidului sulfuric folosit în reacția de sulfatare și pentru o anumită lungime de lanț a alcoolului gras.

Această diagramă permite citirea, cunoscînd I.A. și S.a. (valori care analitic se determină ușor), a următoarelor valori:

— raportul de reactanți folosit (valoare care se determină mai greu în cazul sulfatării continue);

— gradul de sulfatare;

— concentrația acidului sulfuric rezidual.

Un produs sulfatat este deci complet caracterizat printr-un punct pe această diagramă. Două șarje, realizate cu același raport de reactanți, dar care diferă prin gradul de sulfatare (de exemplu, din cauza intensității de agitare diferită la cele două șarje), sînt reprezentate prin două puncte așezate pe o dreaptă paralelă cu dreapta *A*, ce reprezintă raportul reactanților. Șarja *a* diferă de *a'* numai printr-o agitare mai puțin eficace; la fel, șarja *b*, față de *b'*, se deosebește numai prin faptul că amestecarea s-a realizat cu un agitator cu o turație mai mică (fig. 1).

Exactitatea așezării punctelor experimentale (după I.A. și S.a. determinată) pe diagramă a fost verificată în peste 40 de sulfatări de laborator cu alcoolii lauric și cetilic. Abaterea așezării punctelor experimentale față de valoarea calculată (din raportul reactanților luați în lucru) în general nu a fost mai mare decît $\pm 3\%$, abaterile provenind din erorile experimentale inerente. Valoarea mică a abaterilor arată că reacțiile secundare în decursul sulfatării (deshidratarea alcoolilor la olefine, formarea sulfonelor etc.) sînt minime, respectiv nu au o influență sensibilă asupra valorilor analitice determinate.

Diagrama din figura 1 reprezintă rezultatele obținute în sulfatarea alcoolilor grași C_{16} (alcool etilic provenit din acizi grași naturali) și C_{15-18} (alcooli

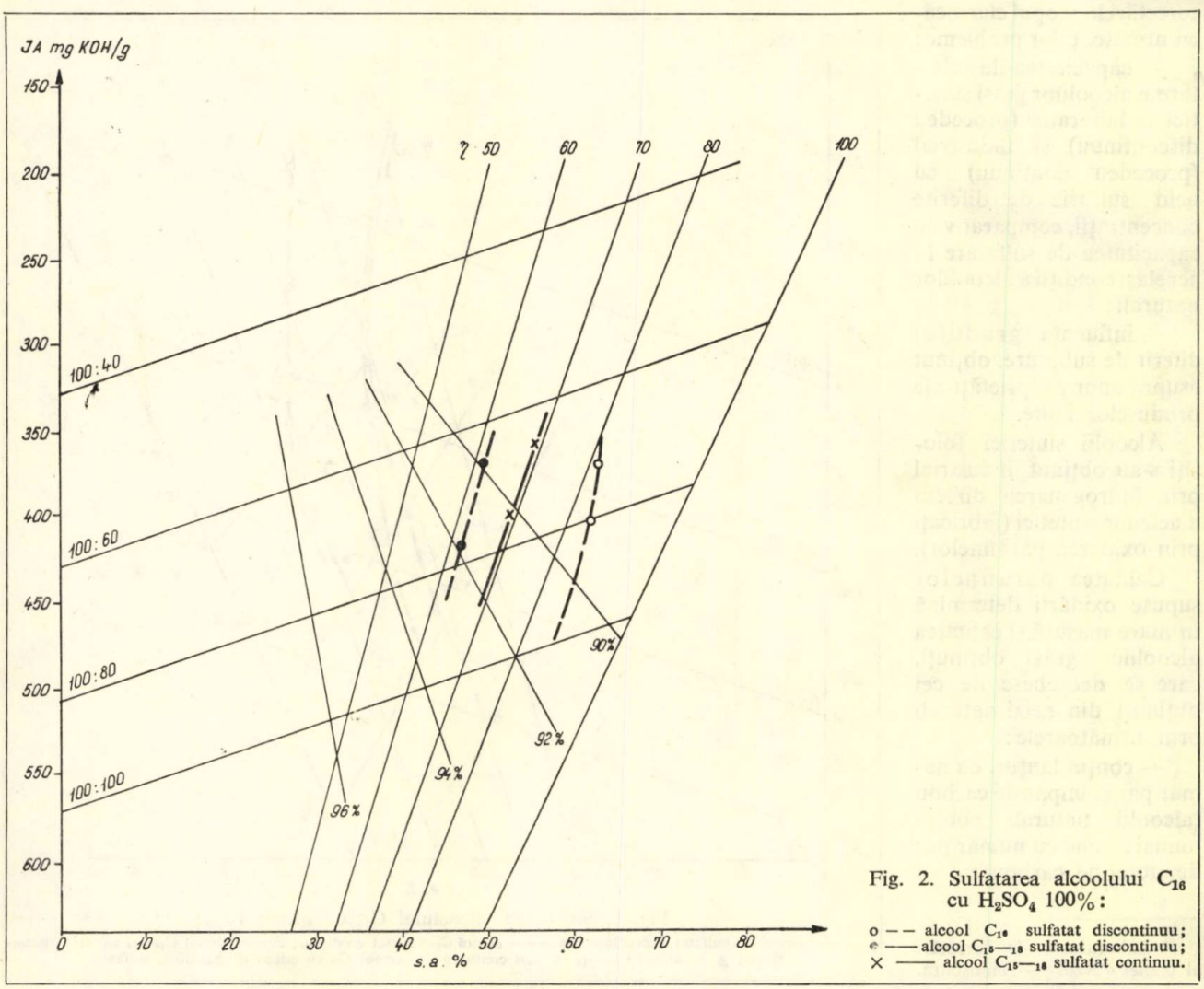


Fig. 2. Sulfatarea alcoolului C_{16} cu H_2SO_4 100%:

o — — alcool C_{16} sulfatat discontinuu;
● —— alcool C_{15-18} sulfatat discontinuu;
× —— alcool C_{15-18} sulfatat continuu.

sintetici din oxidarea parafinei, urmată de hidrogenarea directă a acizilor) cu acid sulfuric fumans cu 10% trioxid de sulf liber, atît în laborator (discontinuu) cît și industrial (continuu).

Se poate constata că:

— cele două tipuri de alcooli grași dau în condiții similare de sulfatare rezultate diferite, iar cele două procedee de sulfatare — discontinuu, în laborator, și continuu, industrial — duc, în linii mari, la același rezultat (condițiile de sulfatare au fost cele uzuale: discontinuu la 40—50°C, 30 min; continuu la 50—70°C);

— în cazul alcoolilor C_{16} se obține, pentru raportul alcool/acid minimum 100: 70 (respectiv 1: 1,7 moli), un grad de sulfatare $\eta = 80\%$; mărind excesul de acid, gradul de sulfatare nu mai crește esențial. Pentru cantități de acid mai mici decît 100: 70, gradul de sulfatare începe să scadă;

— în cazul alcoolilor C_{15-18}, gradul maxim de sulfatare (aproximativ 65%) se obține pentru raportul de reactanți 100: 60 (respectiv 1: 1,5 moli); micșorînd cantitatea de acid, și în acest caz gradul de sulfatare scade.

Din aceste două serii de experiențe (fiecare curbă din diagramă este rezultatul a zece sinteze; curba pentru cazul alcoolilor C_{15-18} sulfatați continuu este media a 70 de determinări) se pot trage următoarele concluzii:

a. Gradul de sulfatare, pentru anumite condiții de sinteză date, este influențat de cel puțin doi factori diferiți:

— pentru raportul reactanților sub 100: 70, respectiv 100: 60 părți acid, diluarea acidului sulfuric cu apa de reacție dictează gradul de sulfatare rezultat; un acid prea diluat (90% pentru ambele tipuri de alcool) nu mai sulfatează corespunzător, sulfatarea fiind o reacție de echilibru;

— pentru raportul reactanților cu peste 70 părți acid pentru 100 părți alcool, gradul de sulfatare nu mai depinde de excesul de acid, ci numai de natura și calitatea alcoolului gras.

b. Gradul mai mic de sulfatare al alcoolilor C_{15-18} se datorește calității alcoolilor, respectiv conținutului lor în hidrocarburi (5—8% pentru alcooli C_{15-18}, 0,5% pentru C_{16}).

Pentru a dovedi această afirmație, s-au sulfatat în laborator trei probe de alcooli C_{16}, adăugînd cîte 5, 10 și 15% parafină (punctele *c*, *d* și *e* din figura 1). Proba cu 5% parafină are practic același grad de sulfatare ca și alcoolii C_{15-18}.

În figura 2 se prezintă rezultatele sulfatării alcoolilor C_{15-18} și C_{16} cu acid sulfuric 100%. Concluziile sînt identice cu cele arătate anterior.

Se menționează că în această serie de încercări s-au folosit alcooli C_{15-18} cu sub 5% hidrocarburi, ceea ce explică gradul de sulfatare mai mare (aproape 70%) obținut în sulfatările continue.

Diagrame similare au fost realizate și pentru alte concentrații de acid, respectiv și pentru alte fracțiuni de alcooli grași naturali și sintetici, obținîndu-se rezultate asemănătoare celor menționate.

Sulfatarea alcoolilor C_{16} și C_{15-18} cu acid sulfuric de 96%, în procesul continuu, industrial, cere un raport minim de acid de 80 părți (pentru C_{16}), respectiv

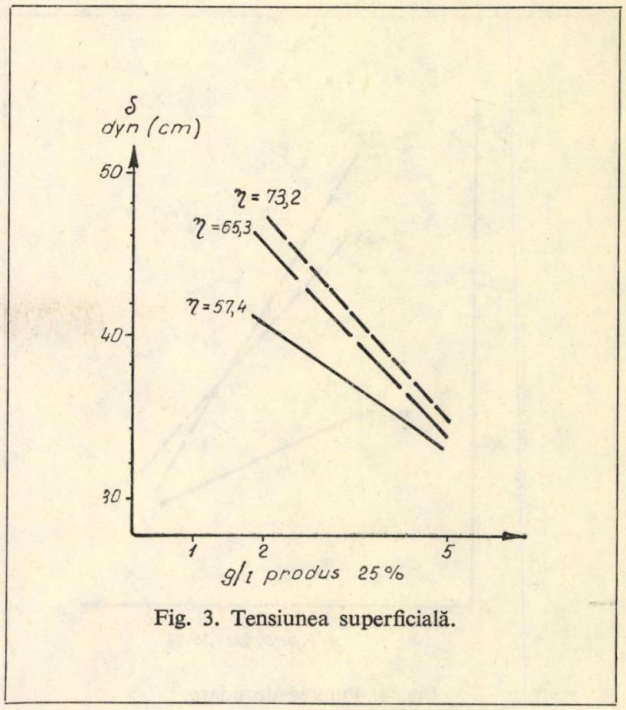


Fig. 3. Tensiunea superficială.

70 părți (pentru C_{15-18}) pentru 100 părți alcool, obținîndu-se grade de sulfatare de 75—80% (pentru C_{16}), respectiv 60—65% (pentru C_{15-18}, cu conținut de hidrocarburi mai mare de 5%). Pentru ambele tipuri de alcooli, gradul de sulfatare începe să scadă sensibil pentru un acid sulfuric rezidual de sub 85—80%.

În cazul sulfatării alcoolilor C_{12} (din acizi grași naturali), respectiv C_{12-14} (sintetici), cu acid sulfuric 100%, este nevoie de minimum 80 părți acid pentru 100 părți alcool (1: 1,5 moli) pentru a obține gradul maxim de sulfatare de 80% (pentru C_{12}). Alcoolii C_{12-14} sintetici se sulfatează numai pînă la maximum 65—70%.

Sulfatarea alcoolilor sintetici C_{19-20} cu acid sulfuric 100% necesită un exces și mai mare de acid (80 părți acid pentru 100 părți alcool, respectiv raport molar 2,5: 1) pentru a obține gradul maxim de sulfatare de aproximativ 70%; concentrația corespunzătoare a acidului sulfuric rezidual este de 93—95%.

În cazul sulfatării alcoolilor sintetici C_{10-11} cu acid sulfuric 100% se obține pentru raportul 100 părți alcool la 70 părți acid (1: 1,2 moli) un grad de sulfatare de aproximativ 60% și numai pentru raportul 100: 120 acid (1: 3 molar) rezultă gradul maxim de sulfatare de aproximativ 75%.

Din cele expuse rezultă că alcoolii sintetici rezultați din reducerea directă a acizilor grași sintetici (obținuți prin oxidarea parafinelor) se sulfatează cu un randament mai mic decît alcoolii grași naturali (rezultați prin hidrogenarea esterilor acizilor grași naturali); explicația acestui fapt rezidă mai ales în conținutul relativ mare în hidrocarburi al alcoolilor sintetici. Totuși, într-o serie întreagă de utilizări (umectanți, detergenți, agenți de avivare), produsele obținute prin sulfatarea alcoolilor sintetici nu sînt inferioare celor obținute din alcoolii grași naturali.

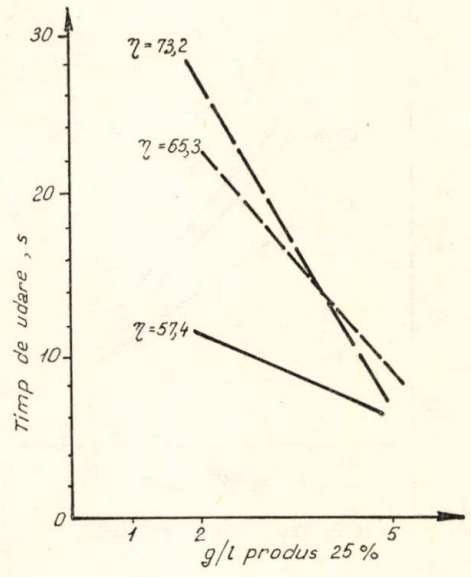


Fig. 4. Puterea de udare.

Faptul că de multe ori prezența unei cantități mici de alcool nesulfatat în alcoolul sulfatat mărește printr-un efect de hidrofobizare unele proprietăți superficiale ale produsului este cunoscut și din datele de literatură [2].

Încercările de evaluare efectuate, ale căror rezultate sînt reprezentate în figurile 3 și 4, arată scăderea tensiunii superficiale, respectiv creșterea puterii de udare a alcoolului C_{10-11} sulfatat, cu cantități crescînde de alcool liber, respectiv cu micșorarea gradului de sulfatare. Produsul cu proprietățile optime nu este cel cu gradul maxim de sulfatare, ci cel cu un grad de sulfatare egal cu $\eta = 55-60\%$.

Alcoolii C_{19-20} sulfatați se folosesc în special ca agenți de avivare, proces în care alcoolii nesulfatați din produs au un rol bine determinat (reprezentînd avivantul propriu-zis, partea sulfatată avînd drept rol principal solubilizarea părții nesulfatate). În acest caz produsul cu proprietățile optime de utilizare este cel cu $\eta = 50\%$, și nu cel cu gradul maxim de sulfatare.

Concluzii

S-a arătat experimental că sulfatabilitatea alcoolilor grași sintetici, obținuți prin reducerea directă a acizilor proveniți din oxidarea parafinei, în cazul sulfatării discontinue și continue cu acid sulfuric de diferite concentrații, este mai redusă decît a alcoolilor grași obținuți din acizi naturali, datorită mai ales conținutului mare în hidrocarburi al acestor alcooli și că această diferență de comportare în foarte multe cazuri nu influențează negativ valoarea de întrebuințare a produselor finite obținute. În scopul urmăririi și comparării diferitelor șarje de produse sulfatate, s-a conceput o diagramă indice de aciditate/substanță activă, în care s-au reprezentat rezultatele experimentale; această diagramă poate servi la un control rapid al fabricației, atît în sistem discontinuu cît și continuu.

Bibliografie

1. Drăgușin, I. În: Rev. Chim., **16**, 1965, p. 434.
2. Lindner, K. Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, 1 Bd, 2 Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1964, p. 638.

Maria Weinberg

Sinteza 4,4′-tio-bis(6-*terț*-butil-3-metilfenol)— stabilizator și antioxidant pentru materiale plastice

Folosirea antioxidanților și stabilizatorilor la prelucrarea polimerilor este atît de importantă, încît se poate afirma că utilizarea în condiții economice a produselor finite este posibilă datorită întrebuințării acestor aditivi.

S-a constatat că sub influența căldurii, luminii, urmelor de metal, urmelor de peroxizi, la prelucrare și ulterior la utilizarea produselor finite în masa polimerului se induc procese de degradare a macromoleculelor, care atrag după sine pierderea proprietăților mecanice, scăderea elasticității și colorarea obiectelor respective.

Sensibilitatea polimerului la degradare este în funcție de structura sa chimică, de condițiile tehnologice de sinteză a materialului și de condițiile la care este supus la prelucrare și utilizare.

Degradarea polimerului are loc în urma unor reacții radicalice înlănțuite, generînd macroradicali liberi, care reacționează ușor cu oxigenul din atmosferă, formînd peroxiradicali. Aceștia reacționează cu hidrogenul din polimer formînd un nou radical:

$$RH \xrightarrow[\text{catalizator}]{\text{temp. luminii}} R^x + H^x$$

$$R^x + O_2 \longrightarrow ROO^x$$

$$H^x + O_2 \longrightarrow HOO^x$$

Macroradicalii formați se combină adesea între ei, ducînd la formarea structurilor cristaline reticulare, fenomen foarte frecvent în cazul polimerilor nesaturați: poliizopren și polibutadienă.

Avînd în vedere mecanismul radicalic de degradare a polimerilor, se pune problema găsirii unor substanțe chimice capabile să reacționeze cu radicalii formați și care să împiedice continuarea reacțiilor înlănțuite de oxidare și de scindare a macromoleculelor, adică de antioxidanți.

Caracteristic pentru antioxidanți este prezența în moleculă a unui atom de hidrogen labil, capabil să reacționeze mai repede cu radicalii formați decît hidrogenul din catena polimerului:

$$ROO^x + AH \longrightarrow ROOH + A^x.$$

Din această categorie de produse fac parte fenolii și aminele substituite. Fenolii substituiți prezintă avantajul că nu colorează produsele stabilizate.

Antioxidanții întrerup reacțiile prin radicali liberi, prin blocarea radicalului, însă nu descompun hidroperoxizii, care reprezintă cea mai importantă sursă de radicali liberi (reacția 1).

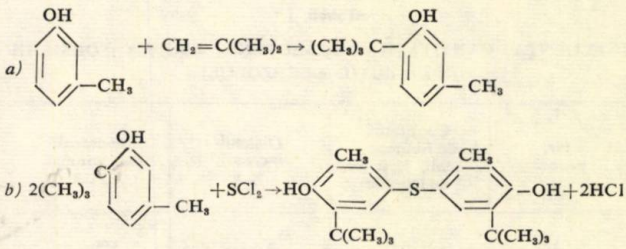
Există substanțe stabilizatoare care descompun hidroperoxizii formați în masa polimerului și care au drept caracteristică un atom de sulf în moleculă. Din această categorie fac parte dilauroilditiopropionatul și fenolii alchilați dimerizați prin intermediul unei punți de sulf.

Sinteza 4,4′-tio-*bis*(6-*terț*-butil-3-metilfenol)

Avînd în vedere eficacitatea deosebită a antioxidanților de tip fenolic cu punte de sulf, s-a studiat sinteza 4,4′-tio-*bis*(6-*terț*-butil-3-metilfenol), care comportă două faze distincte:

a) alchilarea metacrezolului cu *i*-butenă;

b) reacția mono-*terț*-butilcrezolului cu diclorură de sulf.



a) Alchilarea *m*-crezolului cu *i*-butenă

Studiul se referă la alchilarea unui amestec de crezol *m*/*p* 60/40 cu *i*-butenă, în prezența acidului sulfuric drept catalizator.

Din literatura de specialitate [7, 8] se știe că reacția de alchilare este o reacție de echilibru.

Urmărindu-se reacția de alchilare a unui amestec de crezol care conține 60% *m* și 40% *p*, prin analize cromatografice s-a constatat că în anumite condiții de lucru (cantitate de catalizator și temperatură) are loc alchilarea *m*-crezolului cu *i*-butenă cu o viteză de reacție mai mare decît alchilarea *p*-crezolului.

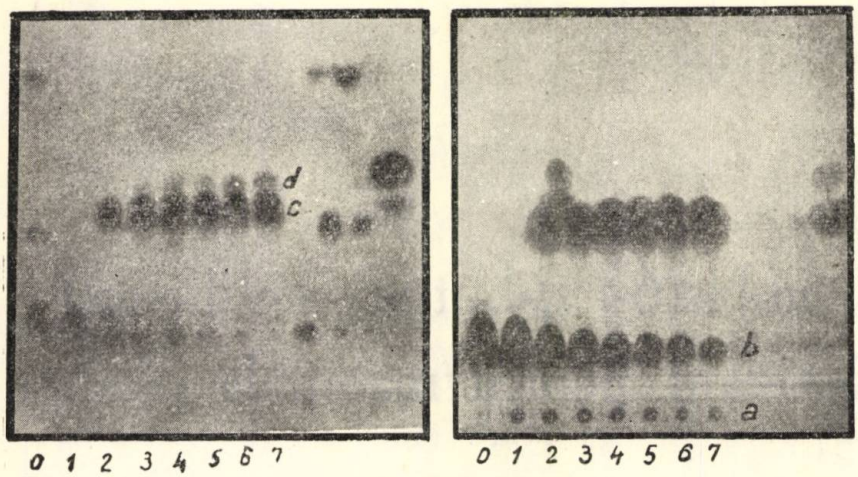


Fig. 1:

a — sulfat de crezol; *b* — *m*-crezol; *c* — *terț*-butilcrezol, *d* — di-*terț*-butilcrezol.

S-au determinat parametrii pentru condițiile cele mai favorabile reacției de alchilare a amestecului de crezol $m + p$ cu *i*-butenă, în așa fel încît final să se obțină un amestec de monoalchili în care să predomine monoalchil *m*-crezol și *p*-crezol nereacționat, care se separă ușor, prin distilare.

Astfel s-a urmărit influența cantității de acid sulfuric asupra reacției de alchilare la mono-*terț*-butilcrezol, la diferite temperaturi. S-a variat cantitatea de H_2SO_4, de la 2—7%, față de crezol, la temperatura de 50—90°C. S-a constatat că reacția de monoalchilare este favorizată de temperaturi ridicate, 80°C, și cantități scăzute de H_2SO_4, 3—3,5%. În aceste condiții, cantitatea de di-*terț*-butilcrezol este minimă și, de asemenea, polimerizarea *i*-butenei, care duce la formarea olefinelor C_8— C_{16}, nu are loc.

Urmărindu-se prin analize cromatografice în strat subțire mersul reacției, pe măsura introducerii *i*-butenei în amestecul de alchilare, se constată că dialchilul se formează după introducerea a 50% din *i*-butenă, necesară alchilării (tabela 1).

Tabela 1

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE *i*-BUTENĂ ASUPRA FORMĂRII DI-*terț*-BUTIL-*m*-CREZOLULUI

Nr. probei	Cantitatea de *i*-butenă, moli, % față de teoretic	Dialchil-*m*-crezol, % g	*m*-crezol nereacționat, % g
1	0	—	94
2	30	—	66
3	50	1,33	46
4	70	3,14	25
5	80	4,5	15
6	100	9,5	8,7
7	120	14	2,5

Conform cromatografiei anexate* se formează, la introducerea H_2SO_4, un produs de reacție a acestuia cu crezolul, care se menține cantitativ în timpul reacției. Datele din tabela 1 au fost verificate pe un amestec *m*/*p* crezol 60/40. Pentru un raport de *i*-butenă/crezol 0,82/l, s-a obținut, după prelucrare, un randament în mono-*terț*-butilcrezol de 64%. Pentru un raport de *i*-butenă/crezol 1/1 s-a obținut, după prelucrare, un randament de 58% în mono-*terț*-butilcrezol.

b) Introducerea punții de sulf

Mono-*terț*-butil-*m*-crezolul reacționează cu clorura de sulf în mediu de dizolvant la rece sub agitare, formînd 4,4′-tio-*bis*-(6-*terț*-butil-3-metilfenol) (reacția *b*).

— Un prim factor stabilit a fost natura dizolvantului, astfel ca produsul de condensare format să cristalizeze în mediul de reacție. Dintre toți dizolvanții încercați, cel mai potrivit s-a dovedit a fi eterul de petrol. Avantajul deosebit al acestui dizolvant este faptul că dizolvă produsul de condensare format între mono-*terț*-butil-*p*-crezol și clorura de sulf, realizîndu-se o separare a produsului urmărit chiar în balonul de reacție.

— Temperatura de reacție. Literatura de specialitate indică pentru reacții de felul acesta temperaturi foarte variate, de la—15 la +76°C. În urma experiențelor executate, s-a constatat că temperaturi mai mari de 30°C defavorizează reacția din punctul de vedere al randamentului și al calității produsului, acesta devenind negru din cauza rășinilor ce se formează la cald. Reacția este avantajată de temperaturi scăzute, conform datelor din tabelele 2 și 3.

— Timpul de reacție. S-a constatat că timpul de adăugare a diclorurii de sulf influențează atît calitatea cît și cantitatea produsului urmărit.

După terminarea adăugării clorurii de sulf, este recomandabil să se lase amestecul de reacție sub agitare circa o oră la temperatura camerei. În acest timp, HCl format din reacție se degajă în continuare și produsul maroniu pînă la gălbui se decolorează devenind alb și frumos cristalizat.

— Raportul optim clorură de sulf *terț*-butilcrezol. Teoretic un mol de diclorură de sulf reacționează cu 2 moli de alchilcrezoli pentru a forma un mol de 4,4′-tio-*bis*-(6-*terț*-butil-3-metilfenol). Practic s-a constatat că la raportul 1 : 2 diclorură față de alchilcrezol, conform analizelor cromatografice în strat subțire, rămîne alchilcrezol nereacționat. La un exces de diclorură de sulf, randamentul în sulfidă

Tabela 2

EFECTUL TEMPERATURII ASUPRA REACȚIEI DE FORMARE A 4,4′-TIO-BIS-(6-*TERȚ*-BUTIL-3-METILFENOL)

Temperatura, °C	70	20	5—6	1—2	—5..10	—15
Randamentul, %	22,3	31,5	50	63	63	54

* Analizele cromatografice au fost executate de către chim. Iohan Francisca și ing. M. Zaharia.

Tabela 3

INFLUENȚA TIMPULUI DE REACȚIE

Timp, h	0,5	1,5	2	3	5
Randament, %	50	61	64,5	63,5	63

Tabela 4

INFLUENȚA PURITĂȚII *m*-CREZOLULUI ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN 4,4'-TIO-BIS-(6-*TERȚ*-BUTIL-3-METILFENOL)

Conținut în *m*-crezol al amestecului inițial, %	Raportul SCl_2 *terț*-butilcrezol	Randament
98	0,5/1	72
60	0,5/1	64
30	0,5/1	18
30	0,25/1	35

scade, datorită formării polisulfurilor solubile în mediul de reacție. Randamente maxime se obțin pentru un raport de 0,94—1/2 clorură de sulf/alchilcrezol.

— Puritatea crezolilor. Amestecul de crezoli *m*/*p* variază în ceea ce privește raportul componenților de la producător la producător. S-au încercat diferite calități de *m*-crezol, obținîndu-se rezultatele redate în tabela 4.

După datele prezentate, apare ca cel mai adecvat pentru sinteza 4,4'-tio-*bis*(6-*terț*-butil-3-metilfenol) un amestec de izomeri crezoli *m*/*p* cu un conținut de circa 60% în metacrezol (*m*-crezolul pur fiind foarte scump).

Făcîndu-se analiza cromatografică în strat subțire a 4,4'-tio-*bis*(6-*terț*-butil-3-metilfenol) obținut din calități diferite de crezoli, s-a constatat că se obțin produse identice conform cromatogramei anexate și, de asemenea, produsele obținute sînt similare cu produsul de înaltă puritate utilizat pe plan mondial pentru stabilirea polietilenei de înaltă presiune.

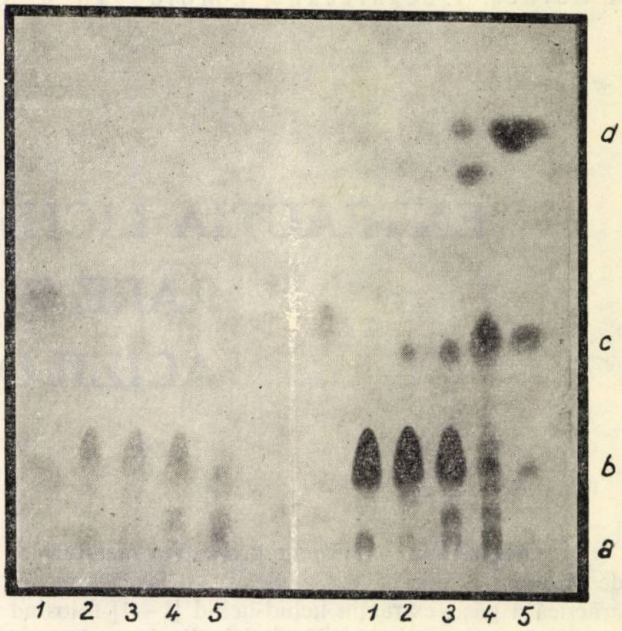


Fig. 2:

1 — 4,4'-tio-*bis*-(6-*terț*-butil-3-metilfenol) din *m*-crezol pur; *2* — 4,4'-tio-*bis*-(6-*terț*-butil-3-metilfenol) import ICI; *3*—4,4'-tio-*bis*-(6-*terț*-butil-3-metilfenol din amestec de crezoli cu 60% *m*-crezoli; *4* — soluția de eter de petrol după filtrarea produsului de reacție; *5* — produs cu punte de sulf din *p*-crezol pur alchilat: *a* — polisulfuri; *b* — sulfida *m*-crezol alchilat; *c* — *terț*-butilcrezol; *d* — sulfida *p*-crezol alchilat.

În concluzie, prin metoda de sinteză a 4,4'-tio-*bis*(6-*terț*-butil-3-metilfenol), pusă la punct, indiferent de calitatea *m*-crezolului, se obțin produse de înaltă puritate.

Bibliografie

1. Scott, G. În: Chem. Ind. **16**, feb. 1963, p. 272.
2. Knapp, G. În: Am. Chem. Soc. Div. Petrol Chemie preprints **5**, nr. 1, 1960, p. 11.
3. Norman, P., Newreiter, D. E., Baun. În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1962, p. 236.
4. Cook, W. S., Albert, H. E. și Kilbourn, M. În: Ind. Eng. Chem. **40**, 1948, p. 1 194.
5. John, L. Binder, Joseph, C., Ambelergand Fried. Webb, J. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 3 608.
6. Dunod, Caracteristiques des corps Chimiques purs et techniques. Les Phénols. Paris, 1959.
7. Whitney, Weinrich. În: Ind. Eng. Chem. **35**, nr. 3, 1943, p. 264.
8. Donald, R. Stevans. În: Ind. Eng. Chem. **35**, nr. 6, 1943, p. 655.

A. Cornea, T. Segărceanu, I. Moldovan şi A. Joloncovschi

EXTRACŢIA LICHID-LICHID A METALELOR RARE ŞI COMUNE CU AJUTORUL ACIZILOR ORGANO-FOSFORICI. II

În schemele tehnologice ale proceselor metalurgice de obţinere a U, Th, V, Sc, Be, In, o largă aplicare practică a găsit extracţia lichid-lichid [1—4] folosind ca dizolvant acizii alchilfosforici dizolvaţi într-un diluant relativ inert. În scopul utilizării acestui dizolvant la recuperarea metalelor rare din deşeurile şi subprodusele metalurgiei neferoase indigene şi în special a indiului s-a efectuat şi publicat un studiu al comportării diferitelor elemente în procesul extracţiei [5].

Din acest studiu a rezultat că indiul metalic utilizat în prezent la confecţionarea elementelor tranzistoare se poate obţine din materiile prime indigene, folosind metoda extracţiei lichid-lichid, deoarece schema tehnologică în acest caz devine mai simplă, mai eficace şi mai economică în raport cu metodele pirometalurgice şi hidrometalurgice cunoscute.

Studiul a arătat că metalele neincluse în combinaţii anionice sînt extrase în faza organică printr-un mecanism de schimb ionic în care acizii alchilfosforici reprezintă partea activă a dizolvantului sau reactantul. Complexul chelatic care se formează prin reacţia:

$$(Me^{+n})_a + \frac{m}{2}(HX)_{2,0} \rightleftarrows [MeX_n\,(m-n)\,XH]_0 + n(H^+)_a \ldots \quad (1)$$

este solubil în faza organică, care conţine un exces de reactant. Curbele distribuţiei la echilibru trasate pentru diverşi ioni metalici din soluţie au arătat că K_D scade cu creşterea acidităţii, creşte cu concentraţia reactantului şi a metalului pînă la limita de saturaţie a fazei organice.

A rezultat că din soluţiile acide (0,5—2nH_2SO_4) nu se extrag metalele bivalente (Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb, Fe, Sn, Ca etc.) şi cele incluse în grupări anionice (Ge, Se, V(IV), Cr(IV), As, Au etc.). În mod apreciabil se extrage In^{3+}, Fe^{3+}, Sn^{4+}, iar selectivitatea este influenţată de natura anionilor prezenţi şi de timpul de contact al fazelor. Astfel, ionul SO_4^{2-} favorizează extracţia, în timp ce ionul Cl^-,F^-, reextracţia.

În această lucrare s-a urmărit analitic repartiţia între faze a In, Fe, Sn şi parţial a Zn, în funcţie de condiţiile de lucru, în scopul determinării condiţiilor pentru separarea In din soluţiile industriale.

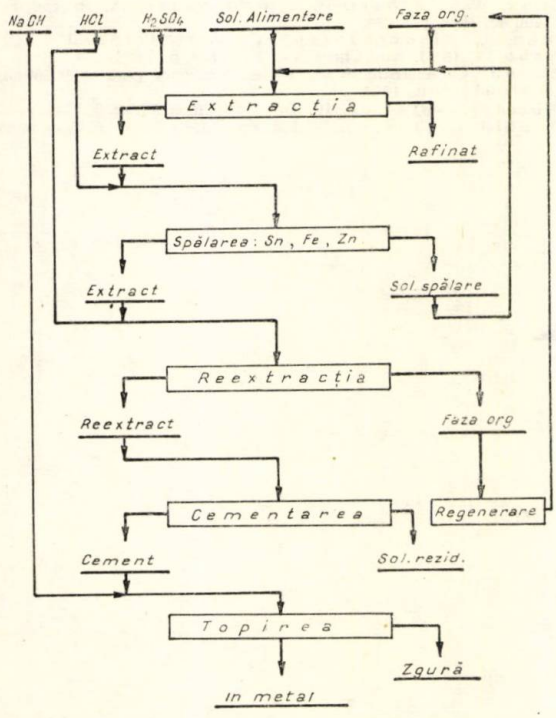


Fig. 1. Fluxul tehnologic.

Lucrări experimentale

Soluţiile industriale s-au obţinut prin leşierea acidă a scoarţelor indioase rezultate la rafinarea termică a Pb cu un conţinut de la 0,05—0,5% In. Aceste soluţii au următoarele caracteristici, g/l: 0,5—7,0 In; 13—65 Zn; 0,1—4,45 Fe; 0,1—0,85 Sn; 0,01—0,2 Pb; 0,01 Sb; 0,01—1,38 Cu; 0,16 As; 0,053 Al; 0,001 — 0,0001 (Te, Ga, Ge); 35 — 110 H_2SO_4; $d_4^{25} = 1{,}1 - 1{,}16$; $\eta = 1{,}341$.

Faza organică s-a preparat prin dizolvarea reactantului în petrol lampant rafinat. Reactantul utilizat a fost fie acidul di-(2-etilhexil) fosforic pur, simbolizat prin HDEHP ($d_4^{25} = 1{,}02$ $I_H = 381$; $\eta_{25} = 315{,}77$), fie un amestec 1 : 1 de acid mono- şi di-(2-etilhexil) fosforic, sintetizat în laborator [6, 7] avînd aceeaşi comportare [$d_4^{25} = 1{,}03$; $I_H = 410$].

Lucrările discontinue s-au efectuat în pîlnii de separare de 1 l, iar cele continue într-o coloană de extracție cu agitare mecanică, urmînd fluxul tehnologic din figura 1.

Rezultatele obținute și discuția lor

Extracția lichid-lichid este o operație de separare, în care o substanță se repartizează între două faze nemiscibile. Ecuația vitezei de transfer fizic dedusă pe baza teoriei difuziunii moleculare prin peliculele adiacente unei interfețe [9] are următoarea formă:

$$N = K_a S (C - C^x) t \qquad (2)$$

Din această relație rezultă că extracția crește cu timpul și cu intensitatea agitării (K_a și S cresc cu turbulența). În cazul extracției însoțite de o reacție chimică rapidă și inversibilă, cînd rezistența se găsește numai în faza organică, ecuația vitezei de transfer are forma [8]:

$$N = \frac{1}{x}\frac{Ds}{D_{Me}} S.k_s \cdot C_s \cdot t \qquad (3)$$

care ține seama și de concentrația dizolvantului. De aceea, se vor urmări factorii t și C_s care influențează direct extracția.

1. *Extracția metalelor din soluții industriale*

a. *Influența timpului de agitare a fazelor asupra extracției* este redată în diagrama din figura 2. Se observă că extracția In este foarte mare (peste 99%) pentru un timp de 30 s și scade puțin cu timpul de agitare, datorită fie creșterii cu timpul a solubilității fazei organice în rafinat, pînă la saturație, fie fenomenului de concurență la extracție a Fe și Sn. Extracția Fe și Sn crește sensibil cu timpul de agitare, determinînd o dislocuire a indiului. Zincul și, în mod asemănător, celelalte metale bivalente se extrag foarte slab la această aciditate.

Extracția aproape totală a In în raport cu a Fe^{3+}, Al^{3+}, Sn^{4+} s-ar putea interpreta pe baza proprietăților diferite ce decurg din mărimea diferită a razelor ionice ale elementelor. Se știe că gradul de extracție al unei substanțe scade cu capacitatea sa de hidrofilizare și cu densitatea relativă a sarcinii ionului, δ. Calculînd această valoare se constată că In^{3+} are o capacitate de hidratare mai mică ($\delta_{In^{3+}} = 0{,}26$) în raport cu celelalte metale ($\delta_{Fe^{3+}} = 0{,}66$; $\delta_{Al^{3+}} = 0{,}56$; $\delta_{Sn^{4+}} = 0{,}778$). Pe de altă parte, In^{3+} avînd o suprafață ionică mai mare (r = 0,94), are posibilitatea formării unui complex chelatic hexacoordinat, conform reacției (1), fără piedici spațiale, în timp ce ionii mai mici ai celorlalte metale (Fe^{3+}, $r = 0{,}60$; Al^{3+}, $r = 0{,}50$; Sn^{4+}, $r = 0{,}64$) la formarea complexului vor avea o aranjare spațială mai dificilă a moleculelor de reactant în jurul ionului central, fiind necesară astfel învingerea unei bariere în procesul de formare a speciei extractibile. În ultimul caz procesul are o viteză mică și, de aceea, extracția crește cu prelungirea timpului de agitare.

Creșterea extracției Fe^{3+} și Sn^{4+} este neînsemnată pînă la 5 min, timp de contact, și în lucrările ulterioare se va folosi acest timp de amestecare pentru a avea certitudinea stabilirii echilibrului pentru extracția In. Această alegere a fost determinată și de observația că la operația următoare de spălare a fazei organice pierderile de indiu în soluția de spălare sînt cu atît mai mari cu cît timpul de extracție este mai mic. Cauza probabilă poate fi o reacție de solvatare incompletă a indiului la o durată de agitare mai mică de 5 min.

b. *Influența concentrației reactantului.* Din figura 3 rezultă că extracția crește cu concentrația reactantului pentru toate metalele. La concentrații mici, In se pierde mult, atît în rafinat cît și, mai ales, în spălat, datorită solvatării incomplete a In^{3+} în faza organică, cînd complexul extras nu mai este stabil. Cînd crește concentrația reactantului scad pierderile de In la 0,1—0,2%, în schimb crește în mod nedorit extracția Fe pînă la 20% și a Sn pînă la 60%. Extracția optimă se găsește la un raport molar reactant: indiu cuprins între 10 și 20. Îndepărtarea Fe și Sn la operația de spălare este independentă de concentrația dizolvantului și este cuprinsă între 2 și 7%.

2. *Spălarea fazei organice de impuritățile antrenate*

Extractul organic obținut conține cantități apreciabile de Fe^{3+} (10—25%) și Sn^{4+} (20—40%) și procente reduse din celelalte elemente, care sînt antrenate mai mult din cauza unei separări incomplete a fazelor. Deoarece extracția acestor impurități scade mult cu creșterea acidității fazei apoase, îndepărtarea lor se poate face prin agitarea extractului cu o soluție puternic acidă, în așa fel încît pierderile de In să fie cît mai mici. S-au găsit următoarele condiții optime: spălarea fazei organice în trei trepte cu o soluție 10 n H_2SO_4 și cu un adaos de 0,1 M NaF, la un raport O : A = 50 : 1. În aceste condiții se îndepărtează 0,1—0,5% In^{3+}, 2—5% Fe^{3+}, 5—10% Sn^{4+} și, total, metalele bivalente. Fluorura adăugată are rolul de a forma complexul $[SnF_6]^{2-}$ care accentuează îndepărtarea Sn din faza organică. Soluția de spălare se readuce în circuit.

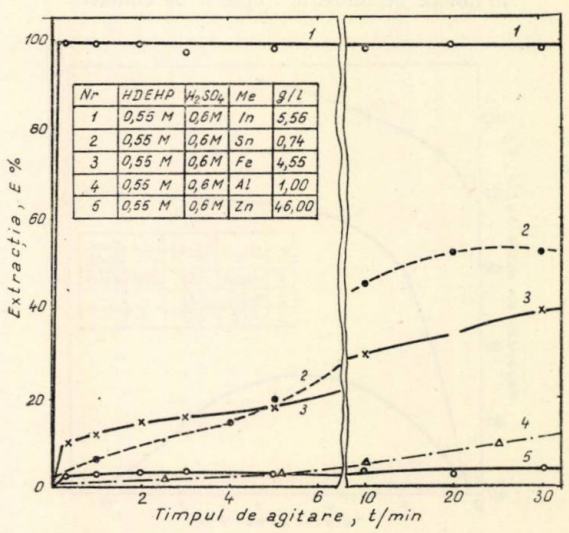


Fig. 2. Variația extracției metalelor în raport cu timpul de agitare.

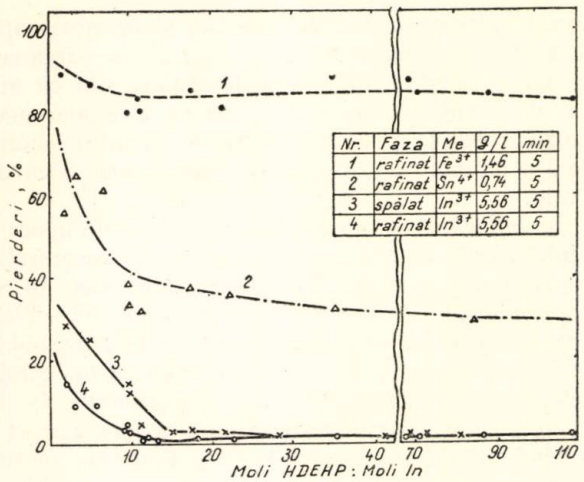


Fig. 3. Variația pierderilor în rafinat și în soluția de spălare, în raport cu concentrația dizolvantului.

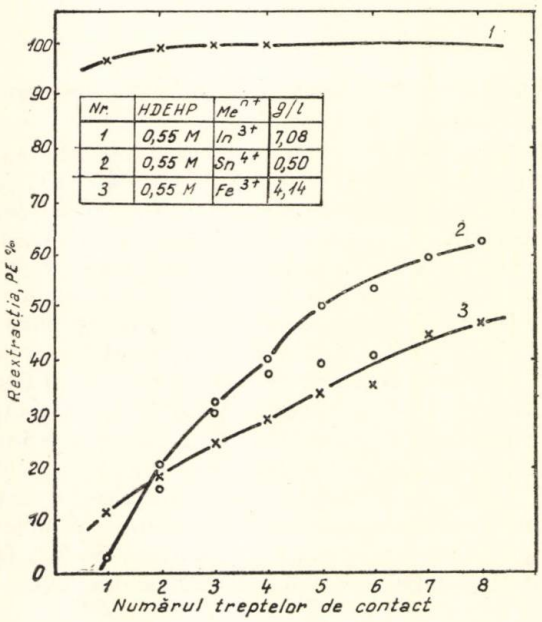


Fig. 4. Reextracția metalelor cu o soluție de 9 *n* HCl în funcție de numărul treptelor de contact.

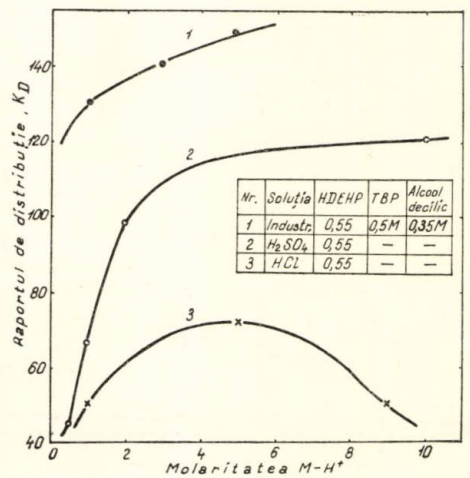


Fig. 5. Distribuția dizolvantului între faze în funcție de aciditatea soluției apoase.

3. *Reextracția indiului din faza organică purificată*

Reextracția indiului sub forma unei soluții apoase de In^{3+} s-a realizat prin agitarea fazei organice purificate cu o soluție 8*n* sau 9*n* HCl. Acidul clorhidric constituie un agent eficace de reextracție, deoarece în prezența acestuia se descompune complexul organic al indiului și se formează un nou complex de tip anionic $(InCl_x)^{3-x}$, (unde $3 < x < 6$), care nu mai este extractibil. În aceleași condiții se formează și complecșii acizi ai fierului, $FeCl_4^-$ și ai staniului, $SnCl_6^{2-}$ însă cu o viteză de reacție mult mai mică decît a indiului. Rezultatele prezentate în figura 4 arată că pentru indiu sînt suficiente trei unități de contact, cu un timp de agitare de 3 min și un raport O : A = 25 : 1, pentru a se extrage peste 99% din conținutul fazei organice, în timp ce Fe și Sn la 8 unități de contact s-au extras numai 47%, respectiv 62%, restul rămînînd în faza organică. Încercările de a se reextrage Fe^{3+} și Sn^{4+} cu soluții de acid citric sau oxalic nu au dat rezultate decît în cazul prelungirii timpului de contact la 2 ore. Rezultă că factorul timp oferă posibilitatea de separare a In^{3+} de Fe^{3+} și Sn^{4+} atît la extracție cît și la reextracție.

4. *Recircularea dizolvantului*

Economicitatea metodei constă în reducerea pierderilor de fază organică și recircularea acesteia. Deoarece reactantul se saturează în Fe^{3+} și Sn^{4+} în timp, reducîndu-i capacitatea de extracție, este necesar a se reextrage total aceste metale prin agitare cu soluții concentrate de acid clorhidric și apoi a se spăla cu apă urmele de acid reținut. Pierderile reactantului din faza organică prin solubilizare în faza apoasă au fost determinate radiometric, folosind reactant sintetizat cu fosfor marcat (fig. 5). Solubilitatea reactantului, în general, scade cu aciditatea fazei apoase și cu adaosul de dizolvanți neutri, cum ar fi T.B.P. și alcooli superiori. Pentru o concentrație optimă de 0,55 *M* HDEHP solubilitatea HDEHP în soluțiile industriale este mai mică (15—20 mg/l) decît în soluțiile de H_2SO_4 (30—64 mg/l) sau de HCl (51—64 mg/l). Aceste pierderi se vor adăuga fazei organice la fiecare recirculare a acesteia.

La recircularea fazei organice direct de la operația de reextracție, deci fără spălarea HCl reținut ($\sim 10^{-3}$ *M*) extracția indiului scade cu 3—4%, iar după o simplă spălare cu apă, extracția scade cu 0,8%. De aici rezultă influența nefavorabilă a ionilor clor și necesitatea îndepărtării lor printr-o operație de spălare cu apă.

5. *Lucrări continue de extracție*

În condițiile optime stabilite în experiențele discontinue s-a prelucrat o cantitate mai mare de soluții industriale într-o instalație de extracție de laborator cu agitare mecanică (fig. 6). Coloana de extracție a fost de tipul celor cu tub rotativ, cu o înălțime eficace de 600 mm și cu secțiunea de 4,62 cm^2, în care fazele s-au alimentat în contracurent. Deoarece în această

coloană cu contact diferențial nu se realizează echilibrul între faze ca în coloanele cu unități distincte, s-a folosit un timp de contact de 20—25 min.

Lucrînd în apropierea condițiilor de înecare, s-a realizat un număr de 5—6 unități teoretice de contact, ceea ce revine la o înălțime corespunzătoare unei unități teoretice de 0,1 m.

Extractul organic rezultat s-a prelucrat în continuare în aceeași coloană pentru faza de spălare și reextracție, cînd s-au realizat un număr de 8 unități teoretice. Reextractul apos obținut a avut următoarea compoziție, g/l: 160—210 In; 0,12—0,51 Sn; 1,1—1,35 Fe; 80—150 HCl. Din acest reextract s-a cementat In pe plăci de aluminiu, iar după topirea sub NaOH metalul obținut a avut următoarele impurități, %: 0,5—1,0 Sn; 10^{-2} — 10^{-3} Bi, Pb; 10^{-3} — 10^{-4} Cu. Alte impurități nu s-au semnalat la analiza spectrală.

Randamentul global pentru obținerea indiului din soluții a fost de 90—92%.

Concluzii

S-a studiat repartiția la echilibru a In^{3+}, Sn^{4+} Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+} în procesul de extracție și de separare a indiului din soluții industriale prin metoda extracției lichid-lichid cu acid di-(2-etilhexil) fosforic în petrol lampant. A rezultat că la un timp de contact al fazelor de 5 min, la un raport molar reactant: indiu = 10 : 1 la extracție și la un adaos de 0,1 *M* NaF la operația de spălare cu o soluție de 10 *n* H_2SO_4 a fazei organice, In^{3+} se separă de elementele incluse în combinații anionice și de elementele bivalente.

Separarea In^{3+} de Fe^{3+} și Sn^{4+} se realizează atît în etapa extracției și a spălării fazei organice obținute (70% Sn și 80% Fe în raport cu conținutul inițial), cît și în etapa reextracției cu o soluție de 8—9 *n* HCl, în funcție de timpul de contact al fazelor (25% Sn și 17% Fe).

S-a studiat extracția In în proces continuu cu ajutorul unei coloane de extracție și s-a constatat că pentru a obține aceeași eficacitate ca în condițiile de echilibru este necesar a se mări timpul de contact al fazelor de cinci ori la extracție și de trei ori la reextracție. Reextractul final rezultat, alături de 98% indiu, mai conține 5—6% Sn și 2—5% Fe, față de cantitățile inițiale din soluția primară.

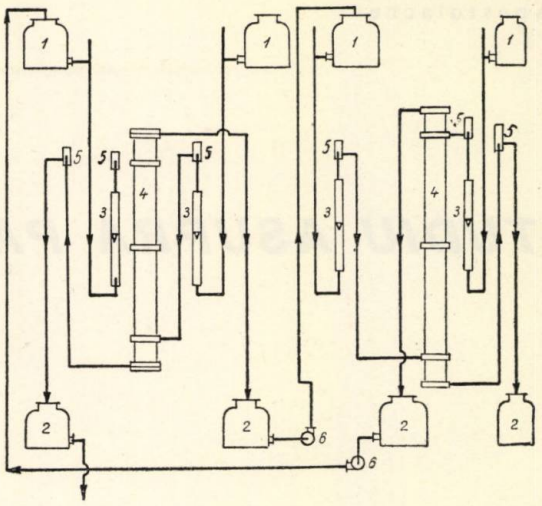


Fig. 6. Instalația de extracție continuă:
1 — vas de alimentare; *2* — vas de colectare; *3* — rotametru; *4* — coloana de extracție și de reextracție; *5* — vas de nivel constant; *6* — centrifugă.

Notații

- N — cantitatea de substanță transferată sau extrasă, moli;
- S — suprafața de contact al fazelor, cm^2;
- K — coeficientul total de transfer de masă în raport cu o fază, cm/s;
- k — coeficientul parțial de transfer de masă în raport cu o fază, cm/s;
- C — concentrația medie dintr-o fază, moli/cm^3;
- C^x — concentrația la echilibru a fazei apoase în contact cu faza organică, moli/cm^3;
- t — timpul de contact, s;
- δ — densitatea relativă a sarcinii ionului definită ca raportul dintre sarcină și raza sau suprafața ionului;
- I_H — indicele de aciditate, mg KOH/g;
- η — viscozitatea dinamică, cP;
- d — densitatea (diferențială), g/cm^3;
- $E\%$ — extracția procentuală;
- D — coeficientul de difuziune, cm^2/s;
- x — coeficientul stoichiometric;
- Me^{n+} — ion metalic *n*-valent;
- $(HX)_2$ — un dimer de acid di-(2-etilhexil) fosforic într-un diluant nepolar;
- m — numărul de dimeri de dizolvant activ stoichiometric necesari reacției de schimb;
- n — normalitatea soluției;
- K_D — raportul de distribuție (raportul concentrației substanței din cele două faze la echilibru);
- M — greutatea moleculară (molaritatea), g/mol;
- r — raza ionică, Å;
- $O:A$ — raportul volumetric al fazelor organice și apoase.

Indici

- med. — mediu;
- a — faza apoasă;
- o — faza organică;
- s — dizolvantul activ din faza organică sau reactantul.

Bibliografie

1. Blake, C. A. jr., Baes, C. F., Brown, K. B., Coleman, C. F. și White, J. C. Proceedings of the second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, sept. 1958, Conf. 15P/1550, **28**, p. 289.
2. Baes, C. F. jr. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1962, p.. 707—720.
3. Seaton, F. A. În: Chem. Eng. **71**, nr. 4, 17 febr. 1964, p. 114.
4. Levin, J. S. În: J. Prikl. Himii, **35**, nr. 11, noiemb. 1962, p. 2 368—2 379.
5. Cornea, A. și Segărceanu, T. În: Rev. Chim. **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 723—730.
6. Kosolopoff, G. M. Organo-Phosphorous Compounds, John Wiley, New York, 1950.
7. Zefirova, A. P. Extracția, aplicații și aparatură. I, Ed. Gosatomizdat, Moscova, 1962, p. 171—186.
8. Ramm, V. M. Absorbționîe proțesî v himiceskoi promîșlennosti, Moscova, 1951.
9. Whitman, W. G. În: Chem. Met. Eng. **29**, nr. 4, iul. 1923, p. 146.

◇◇◇

S. Apostolache

STUDIU ASUPRA PARAMETRILOR DINAMICI AI SCHIMBULUI IONIC

Caracteristicile dinamice ale filtrării printr-o coloană schimbătoare de ioni cu strat fix sînt dependente de diferiți factori fizico-chimici, dintre care cei mai importanți sînt [1, 2]:

— reacția de schimb ionic;

— coeficientul de solubilitate al compușilor chimici;

— mărimea razei ionice, selectivitatea, gradul de hidratare și concentrația inițială a ionilor care se schimbă;

— viteza de trecere a soluției prin coloană;

— capacitatea totală de schimb, natura grupărilor și a radicalului ionitului;

— viteza de difuzie a ionilor în granulele de ionit;

— natura și concentrația impurităților din soluție.

Determinarea teoretică cantitativă a acestor factori este greoaie și rezultatele obținute de obicei nu corespund cu cele practice. Din această cauză, parametrii tehnologici de lucru ai unei coloane schimbătoare de ioni se stabilesc experimental.

Întrucît stabilirea condițiilor de lucru necesită un volum mare de lucrări, de multe ori nu este rentabil ca experimentarea să se efectueze direct în fază pilot, nicidecum în fază industrială, ci în prealabil în fază de laborator, pe o coloană de dimensiuni reduse, de 10—1 000 cm³, de la caz la caz.

Studiul de față are drept scop să facă legătura dintre parametrii obținuți în fază de laborator cu dimensionarea tehnologică a unei coloane discontinue cu masă schimbătoare de ioni în stare solidă, granulară, astfel, încît rezultatele scontate să ducă la o eficiență tehnico-economică cît mai avantajoasă.

I. Considerații teoretice

A. Factori experimentali

În vederea stabilirii parametrilor dinamici ai unei reacții de schimb ionic, este necesar să se cunoască următorii factori experimentali:

1. Tipul reacției de schimb ionic.

2. Tipul, radicalul și grupa activă a ionitului.

3. Mărimea și forma granulelor de ionit.

4. Concentrația inițială din soluție a ionului care se schimbă C_i (mval/l).

5. Concentrația inițială a agentului de regenerare C_R (mval/l).

6. Dimensiunile coloanei de ionit:

— diametru, D, cm;

— secțiunea, $S = \frac{\pi D^2}{4} = 0{,}785 \cdot D^2$, cm²; (1)

— înălțimea stratului de ionit, H, cm;

— volumul aparent de ionit umflat în soluție, $V = H.S$, cm³. (2)

7. Debitul de soluție, Q, cm³/h.

8. Timpul de retenție, tr, h.

9. Capacitatea de lucru a ionitului, K_L, mval/cm³.

10. Capacitatea restantă a ionitului, K_R, mval/cm³.

11. Capacitatea totală a ionitului, K_t, mval/cm³.

12. Randamentul ionic, ρ_i, %.

13. Eficiența regenerării, E, mval/mval.

Parametrii de la punctele (9—13) se calculează ca urmare a experimentării reacției de schimb ionic, în fază de laborator.

Modul de calcul este următorul:

$$K_L = \frac{V_L \cdot C_i}{V}, \tag{3}$$

în care V_L este volumul de lichid de lucru, pînă la străpungerea coloanei de către ionul care se schimbă din soluție, l.

$$K_R = \frac{(V_t - V_L)(C_i - C_r) - V_a - C_{r.a.}}{V}, \tag{4}$$

în care:

V_t este volumul de lichid total introdus în coloană, l;

C_r — concentrația medie restantă din lichidul eluat, mval/l;

V_a — volumul de apă distilată de spălare, l;

$C_{r.a.}$ — concentrația medie a ionului respectiv extras în apa de spălare, mval/l.

$$K_T = K_L + K_R \tag{5}$$

$$\rho_i\,\% = \frac{K_L}{K_T} \cdot 100 \tag{6}$$

$$E = \frac{V_R \cdot C_R}{V \cdot K_L}, \tag{7}$$

în care V_R este volumul de soluție de regenerare, l.

B. Factorii dinamici

Cunoscîndu-se factorii experimentali, se pot stabili factorii dinamici ai schimbului ionic.

1. Debitul specific de soluție, Q_{sp}, este debitul de soluție raportat la unitatea de volum de ionit:

$$Q_{sp} = \frac{Q}{V} \quad [\text{cm}^3/\text{h. cm}^3 \text{ ionit}]. \tag{8}$$

Știind că:

$$t_r = \frac{H}{W} \tag{9}$$

$$W = \frac{Q}{S} \tag{10}$$

în care W este viteza de trecere a lichidului prin coloană, cm/h, rezultă că:

$$t_r = \frac{H \cdot S}{Q}, \tag{11}$$

iar întrucît:

$$H = \frac{V}{S}, \tag{12}$$

$$t_r = \frac{V}{S} \cdot \frac{S}{Q} = \frac{V}{Q} \quad [\text{cm}^3 \text{ ionit. h/cm}^3] \tag{13}$$

Comparînd cu relația (8), se constată că timpul de retenție este inversul debitului specific:

$$t_r = \frac{1}{Q_{sp}} \quad [\text{h}] \tag{14}$$

Așadar debitul specific este invers proporțional cu timpul de reacție: cu cît crește debitul specific, cu atît scade timpul de retenție.

2. Înălțimea specifică de ionit, H_{sp}, este înălțimea echivalentă de ionit la un anumit raport, $f = \frac{H}{D}$, fiind raportată la unitatea de volum de ionit:

$$H_{sp} = \frac{H}{\sqrt[3]{V}} \quad \left[\frac{\text{cm}}{\text{cm}}\right] \tag{15}$$

Se observă că, în acest caz, H_{sp} are totodată rolul unui factor de similitudine, fiind un număr adimensional.

Aceasta se deduce astfel:

$$f = \frac{H}{D}, \tag{16}$$

în care f este raportul dintre înălțimea stratului de ionit H și diametrul coloanei D, f fiind un număr adimensional.

Din relațiile (1) și (2) se deduce:

$$D^2 = \frac{V}{H \cdot 0{,}785} \tag{17}$$

și, introducînd în relația (16), se obține:

$$f = \sqrt{\frac{H^3}{V} \cdot 0{,}785}\,. \tag{18}$$

Din relația (18) se scoate valoarea H:

$$H = \sqrt[3]{\frac{V \cdot f^2}{0{,}785}}, \tag{19}$$

Tabela 1

REZULTATE DE LABORATOR

Ionitul	Reacția de schimb	Q_{sp}, $\frac{\text{cm}^3}{\text{h. cm}^3}$	H_{sp}, $\frac{\text{cm}}{\text{cm}}$	C_i, $\frac{\text{mval}}{\text{l}}$	K_L, $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$	ρ_i, %	E, $\frac{\text{mval}}{\text{mval}}$
Duolite C-20	$R\text{H} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	7,5	5,85	450	2,81	91,5	2,65
Dowex 50	$R\text{H} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	7,5	5,85	450	3,37	88,1	2,96
Wofatit KPS-200	$R\text{H} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	7,5	5,85	450	2,75	83,8	3,63
Permutit RS	$R\text{H} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	7,5	5,85	450	2,75	86,5	3,63
Allassion CS	$R\text{H} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	7,5	5,85	450	2,20	82,8	4,54
Duolite C-20	$R\text{H} + \text{NaOH}$	45	5,85	100	3,0	90,5	2,50
Dowex 50	$R\text{H} + \text{NaOH}$	45	5,85	100	3,0	82,6	3,33
Wofatit KPS-200	$R\text{H} + \text{NaOH}$	45	5,85	100	2,25	73,0	4,44
Permutit RS	$R\text{H} + \text{NaOH}$	45	5,85	100	2,50	76,5	4,0
Allassion CS	$R\text{H} + \text{NaOH}$	45	5,85	100	2,0	72,3	5,0

iar cînd $V = 1$,

$$H = \sqrt{\frac{f^2}{0{,}785}} = H_{sp}. \qquad (20)$$

În cazul în care trebuie să se afle înălțimea unei coloane de ionit, H, la un volum dat, V, comparativ cu o coloană experimentală, H_e și V_e, se utilizează relația:

$$\frac{H}{\sqrt[3]{V}} = \frac{H_e}{\sqrt[3]{V_e}}, \qquad (21)$$

la care, dacă se pune condiția $V_e = 1$, se regăsește relația (15), deoarece în acest caz $H_e = H_{sp}$.

3. Viteza specifică, W_{sp}, este viteza de trecere a lichidului prin coloană, fiind produsul dintre înălțimea specifică de ionit, H_{sp}, și debitul specific de soluție, Q_{sp}:

$$W_{sp} = H_{sp} \cdot Q_{sp} \text{ [cm/h]} \qquad (22)$$

Aceasta se deduce din relațiile (2), (8), (10), și (12).

$$W = Q_{sp} \cdot H_{sp} \cdot \sqrt[3]{V} \qquad (23)$$

În cazul în care $V = 1$, rezultă $W = W_{sp}$ și se găsește relația (22).

Pe baza relațiilor (14) și (22) se deduce ecuația dinamică a timpului de retenție:

$$t_r = \frac{1}{Q_{sp}} = \frac{H_{sp}}{W_{sp}}. \qquad (24)$$

Ecuația (24) este relația de bază pentru calculul tehnologic al unei coloane schimbătoare de ioni, pe baza datelor experimentale de laborator.

4. Timpul specific de lucru, t_L, al unei coloane schimbătoare de ioni, între două regenerări, pentru $V = 1$, este dat de relația (25):

$$t_L = \frac{K_L \cdot 1\,000}{c_i \cdot Q_{sp}} = \frac{K_L \cdot H_{sp} \cdot 1\,000}{c_i \cdot W_{sp}} = \frac{K_L \cdot t_r \cdot 1\,000}{c_i} \quad \text{[h]} \qquad (25)$$

.5 *Timpul total de lucru*, T_L, al unei coloane schimbătoare de ioni, între două regenerări, pentru V dat, rezultă din relația (26):

$$T_L = t_L \cdot V \quad \text{[h]} \qquad (26)$$

II. Modul de calcul

Pentru calculul tehnologic al unei coloane schimbătoare de ioni este necesar să se cunoască următoarele date tehnice:

— tipul ionitului, caracterul chimic și granulația lui;
— reacția de schimb;
— debitul specific al soluției, Q_{sp} ($cm^3/h.cm^3$);
— înălțimea specifică, H_{sp} (cm/cm);
— concentrația inițială, C_i (mval/l);
— capacitatea de lucru, K_L (mval/cm^3);
— randamentul ionic, ρ_i (%);
— eficiența regenerării, E (mval/mval).

Tabela 1 redă rezultatele de laborator, obținute pentru diferiți ioniți și reacții chimice, ținînd seamă de factorii experimentali și factorii dinamici.

S-a pus problema să se calculeze o coloană schimbătoare de ioni pentru ionitul Duolite C-20, în cazul reacției de schimb $RH + Na_2SiO_3$, la parametrii din tabela 1.

Din motive de ordin practic se consideră timpul de lucru între două regenerări, $T_L = 4$ h, pentru un volum total de ionit $V = 2$ m^3.

Din relația (26) se scoate valoarea lui V:

$$V = \frac{T_L}{t_L} = \frac{4}{t_L},$$

în care valoarea lui t_L este dată de relația (25):

$$t_L = \frac{K_L \cdot 1\,000}{C_i \cdot Q_{sp}} = \frac{2{,}81 \cdot 1\,000}{450 \cdot 7{,}5} = \frac{281}{337{,}5}$$

și atunci:

$$V = \frac{4 \cdot 337{,}5}{281} = 5 \text{ m}^3.$$

Deci este necesar ca V să fie de 5 m^3, iar nu 2 m^3, care este insuficient.

Valoarea lui H este dată de relația (15) pentru $H_{sp} = 5{,}85$ și la $V = 5$. Deci $H = 10$ m.

Secțiunea coloanei: $S = \frac{V}{H} = \frac{5}{10} = 0{,}5$ m^2,

iar diametrul coloanei: $D = \sqrt{0{,}785 \cdot 5} = 0{,}63$ m.

Randamentul ionic scontat: $\rho_i = 91{,}5\%$.

Consumul de agent de regenerare rezultă din relația (7), pe baza valorii lui E din tabela 1:

$$V_R \cdot C_R = V \cdot K_L \cdot E = 5 \cdot 10^6 \cdot 2{,}81 \cdot 2{,}65 = 37{,}2325 \cdot 10^6 \text{ mval.}$$

Dacă se lucrează cu o soluție de regenerare în care $C_R = 2\,000$ mval/l, rezultă că este necesar un volum de agent de regenerare de:

$$V_R = \frac{37{,}2325 \cdot 10^6}{2\,000} = 18{,}6167 \cdot 10^3 \text{ litri} = 18{,}6167 \text{ m}^3.$$

Concluzii

Pe baza factorilor experimentali și a factorilor dinamici ce se pot determina în fază de laborator, se poate calcula o coloană schimbătoare de ioni, pentru un anumit tip de ionit și anumită reacție de schimb. Datorită relațiilor stabilite, în care înălțimea specifică, H_{sp}, are rolul unui factor de similitudine, se pot stabili condițiile optime de lucru ale unei coloane schimbătoare de ioni, din punct de vedere tehnic și economic.

Bibliografie

1. Kasatkin, A. G. ș.a. Studiul procesului de transfer al masei la adsorbția prin schimb de ioni. În: Him. Prom. nr. 5, mai 1963, p. 373–377; Ind. Chim. I.D.T., nr. 12, 1963, p. 825–830.
2. Vasiliev, A. A. Determinarea capacității de schimb a sulfocationiților în condiții dinamice. În: J. Prikl. Him. nr. 2, 1959, p. 297–304; Ind. Chim, I.D.T., nr. 2, 1959, p. 54–60.

R. Z. Tudose

Procedee oscilatorii pentru intensificarea operațiilor din industria chimică

Transfer de masă

În practica ingineriei există exemple de aplicare a pulsațiilor sau vibrațiilor cu efecte favorabile asupra transferului de masă. Nenumărate cercetări experimentale, efectuate la scară de laborator, au scos în evidență multiple posibilități de aplicare a procedeelor oscilatorii pentru intensificarea diverselor operații industriale. În figura 1 este dat un grafic dublu, pe care se pot urmări operațiile care au fost intensificate prin procedee oscilatorii, precum și generatoarele cele mai adecvate, funcție de frecvență [1].

În cele ce urmează se discută rezultatele obținute în legătură cu transferul de masă între două faze care se găsesc în diverse stări de agregare, din care una este pulsată sau vibrată. Se vor discuta numai acele aspecte care prezintă interes din punct de vedere teoretic sau aplicativ.

1. Sistemul lichid-lichid

Intensificarea transferului de masă prin pulsarea fazei continue, în operația de extracție lichid-lichid, s-a bucurat în ultimele două decenii de o deosebită atenție ca urmare a problemelor de separare ridicate de noile tehnologii și în special de industria energiei atomice. Datorită complexității fenomenului și numărului mare de factori ce îl influențează, nu s-a ajuns încă la un punct de vedere unitar asupra mecanismului intensificării.

Nenumărate studii experimentale [12, 16, 17, 34, 35] au scos în evidență faptul că pulsarea fazei continue, în operația de extracție lichid-lichid, duce la creșteri considerabile ale coeficientului de transfer de masă și ale suprafeței de contact. Pentru a ne forma o imagine cît mai clară în legătură cu această problemă, trebuie discutată în primul rînd extracția pulsată în picături izolate și apoi extracția într-un strat de picături.

Dintr-o picătură de lichid ce conține un component solvit, imersată într-un alt lichid, reciproc insolubile în condiții favorabile are loc transferul componentului solvit în lichidul de imersie. Cînd picătura este oscilată, intensitatea transferului de masă crește foarte mult [34, 40]. Conform cercetărilor lui S i e m e s și F r a n k e [40], coeficientul total de transfer de masă prezintă un maxim funcție de frecvență și de dimensiunile picăturilor (fig. 2). Spre exemplu, la extracția anhidridei acetice cu ajutorul apei, dintr-o picătură de tetraclorură de carbon, la frecvența de 17 Hz, coeficientul de transfer de masă crește de aproximativ 4,5 ori.

Explicarea intensificării și prezenței unui maxim de intensificare, în cazul picăturilor oscilate, se poate

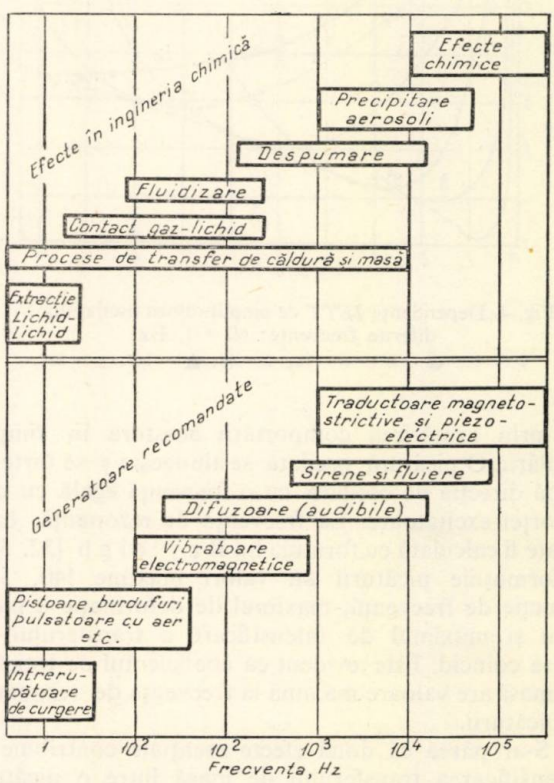


Fig. 1. Efectele vibrațiilor și tipurile de generatoare, funcție de frecvență [1].

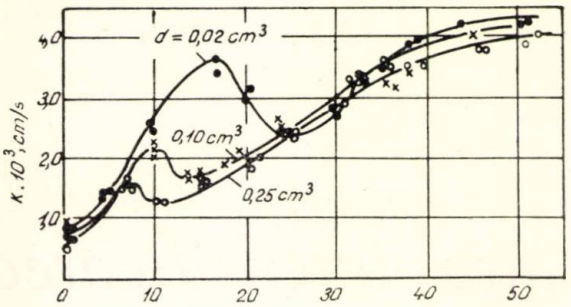


Fig. 2. Dependența coeficientului de transfer de masă de frecvența oscilațiilor și de dimensiunile picăturilor.

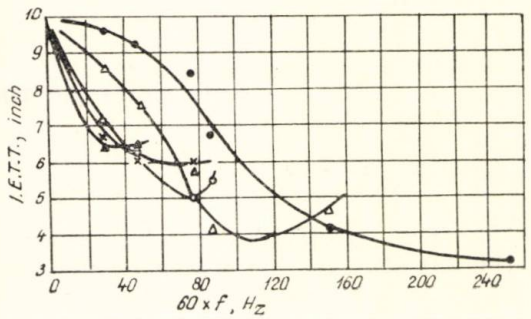


Fig. 3. Dependența *IETT* de frecvența oscilațiilor la diferite amplitudini:
● – 1 mm; Δ – 3 mm; O – 5 mm; × – 7 mm; ▲ – 9 mm.

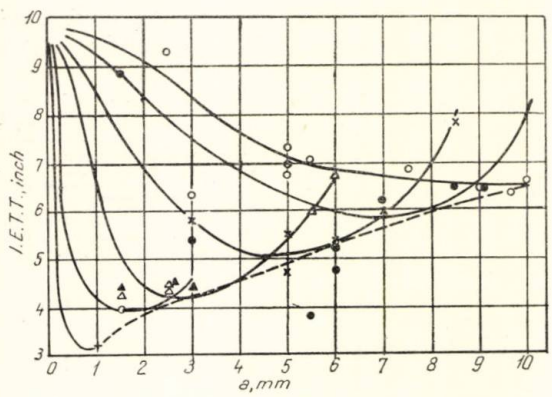


Fig. 4. Dependența *IETT* de amplitudinea oscilațiilor la diferite frecvențe: 60 × f, Hz:
O – 29; ● – 47; × – 78; Δ – 88; ▲ – 147; + – 252.

da prin urmărirea comportării acestora în timpul oscilării. O picătură oscilată se alungește și se turtește după direcția de oscilare, cu o frecvență egală cu cea a forței excitatoare. La frecvența de rezonanță, care poate fi calculată cu formula lui R e y l e i g h [32, 33]. deformațiile picăturii au valori maxime [40, 51]. Funcție de frecvență, maximul de deformație a picăturii și maximul de intensificare a transferului de masă coincid. Este evident că coeficientul de transfer de masă are valoare maximă la frecvența de rezonanță a picăturii.

S-ar părea că două efecte esențiale contribuie la intensificarea transferului de masă între o picătură oscilată și mediul de imersie. Prin turtirea și alungirea picăturii, pe de o parte, se mărește suprafața de contact, iar pe de altă parte se intensifică amestecarea în picătură și în mediul de imersie. O dată cu micșorarea diametrului picăturii, deformarea relativă rămîne aproximativ aceeași, iar intensitatea transferului de masă crește foarte mult. Creșterea suprafeței medii a picăturii, față de cea a picăturii în repaus, este sensibilă numai la picături mari, la amplitudini mari și la frecvența de rezonanță. Coeficientul de transfer de masă are un maxim la frecvența de rezonanță, care este cu atît mai pronunțat și mai întins cu cît picătura este mai mică. Creșterea transferului de masă, evident, se poate atribui cu preponderență amestecării puternice în picătură și în mediul înconjurător. În afara domeniului de rezonanță, coeficientul de transfer este independent de mărimea picăturii, însă este proporțional cu produsul între frecvență și amplitudinea pulsațiilor, ceea ce constituie o măsură pentru viteza relativă, picătură — mediu înconjurător.

O picătură imersată într-un lichid vibrat nu va putea urma perfect mișcarea oscilatorie. Din raportul amplitudinilor picăturii și mediului vibrat rezultă o variație în timp a vitezei relative picătură — mediu. În același timp are loc o variație periodică a profilului liniilor de curent din jurul picăturii și a forțelor de la interfață. De aici rezultă o modificare a fenomenelor de formare a vîrtejurilor, a circulației interne și a deformării picăturii. Aceste modificări au o influență certă asupra coeficienților parțiali de transfer de masă.

S-a stabilit experimental [34] că amplitudinea vitezei relative crește cu inerția picăturii și cu frecvența oscilațiilor. Cu cît picătura este mai mică, apare tendința de inversare a vitezei în timpul unei părți a perioadei. Întrucît, la inversarea vitezei, curgerea în jurul picăturii se modifică, este de așteptat o modificare și a transferului de masă în sensul creșterii acestuia.

Dacă inversarea vitezei este suficient de mare pentru ca numărul Reynolds corespunzător să fie mai mare de 20, în spatele picăturii se vor crea două vîrtejuri noi. Vîrtejurile vor fi de scurtă durată și se vor forma deasupra și dedesubtul picăturii. Față de regimul permanent, în aceste condiții transferul de masă va crește ca o consecință a dispariției periodice a urmei picăturii, și deci a creșterii gradientului de concentrație la interfață.

S-a arătat că o picătură care cade într-un lichid vibrat oscilează periodic între o formă aplatizată și o formă alungită [34]. Oscilațiile picăturii sînt provocate și menținute de variația vitezei relative mediul de imersie — picătură. La frecvența de rezonanță amplitudinea oscilației are valoare maximă. Viteza de cădere a picăturii la frecvența de rezonanță trece printr-un minim și se poate conchide cu aproximație că viteza de cădere este invers proporțională cu amplitudinea oscilației picăturii.

Curgerea unui ansamblu de picături printr-o fază lichidă este diferită de cea a unei singure picături, ca urmare a frînărilor și a deplasărilor ce apar datorită contactului dintre picături. În legătură cu acest aspect al curgerii se va discuta influența mai multor factori asupra fenomenului global de transfer de masă în coloane cu stropire, cu site și cu umplutură.

a. Frecvența și amplitudinea oscilațiilor. Unele determinări experimentale [2, 3, 4, 12, 13, 17, 24, 31, 36, 39, 41] au pus în evidență influența favorabilă a vibrațiilor asupra extracției lichid-lichid. C h a n t r y, von B e r g și W i e g a n d t [12], exprimînd rezultatele sub forma înălțimii echivalente cu o treaptă teoretică (*IETT*), (fig. 3 și 4), au constatat că pînă la anumite limite frecvența și amplitudinea au o acțiune favorabilă asupra procesului. Peste aceste limite, creșterea frecvenței sau a amplitudinii duce la creșterea *IETT*. Minimul înălțimii echivalente cu o treaptă teoretică, la o anumită frecvență, se datorește unui fenomen complex de rezonanță.

Sub acțiunea vibrațiilor, ca urmare a fragmentării, mărimea picăturilor descrește, viteza de deplasare se micșorează și reținerea fazei disperse crește. Suprafața disponibilă pentru transferul de masă crește și în același timp crește amestecarea în ambele faze.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și de alți cercetători [3, 4, 13, 39]. Înălțimea unității de transfer (*IUT*) descrește funcție de frecvență pînă la un minim, apoi crește pînă la apariția înecului. Creșterea *IUT*, după atingerea minimului, a fost explicată prin scăderea coalescenței și a formării unei emulsii care duce la scăderea coeficientului de transfer de masă.

P o t n i s, B i j a w a t și D o r a i s w a m y [31] au corelat înălțimea unității de transfer cu frecvența și amplitudinea vibrațiilor:

$$f = q\,(r - IUT) + s\ \log a. \qquad (1)$$

Pentru sistemul benzen-acid acetic-apă, constantele au următoarele valori:

$$q = 76{,}5;\ r = 6{,}92 \text{ și } s = -150.$$

S a t o, S u g h i h a r a și T a n i a m a [36] au studiat eficacitatea coloanelor de extracție vibrate în cele trei regimuri: amestecare, tranziție și emulsionare. Înălțimea unității de transfer s-a exprimat funcție de produsul amplitudine-frecvență, definit ca intensitate a vibrației (fig. 5).

Înălțimea unității de transfer scade cu intensitatea vibrației pînă la o valoare minimă, apoi crește din nou. Minimul se află între regimul tranzitoriu și cel de emulsionare. Rezultatele au fost corelate pentru regimul de amestecare și de tranziție:

$$(IUT)_{TC} = 30\,(af)^{-\alpha}\left(\frac{U_C}{U_D}\right)^{0{,}2}\left(1 + \frac{U_D}{U_C}\right)^{-1} d^{0{,}05}\,l^{0{,}7} \qquad (2)$$

și pentru regimul de emulsionare:

$$(IUT)_{TC} = 21\,(af)^{\beta}\,U_D^{0{,}42}\left(1 + \frac{U_D}{U_C}\right)^{-1} d^{0{,}15}\,l^{0{,}49} \qquad (3)$$

în care: $\alpha = 0{,}62\ U_C^{0{,}7}$ și $\beta = 0{,}12\ dl^{1{,}5}$.

S m o o t, M a r și B a b b [41] au corelat un număr mare de date experimentale într-o ecuație cu ajutorul căreia se poate calcula înălțimea unității de transfer raportată la faza continuă $(IUT)_{TC}$. Ei au luat în considerație următoarele variabile: viteza medie a bulelor prin perforațiile talerului, definită de $v_0 = f.a/\varepsilon$, viteza fazei continue U_C și a fazei disperse U_D, diametrul coloanei D, diametrul orificiilor d, secțiunea liberă a talerului ε, distanța între talere l, densitatea fazelor ρ_C și ρ_D, viscozitatea fazelor μ_C și μ_D și tensiunea superficială σ. Prin corelarea datelor au obținut ecuația:

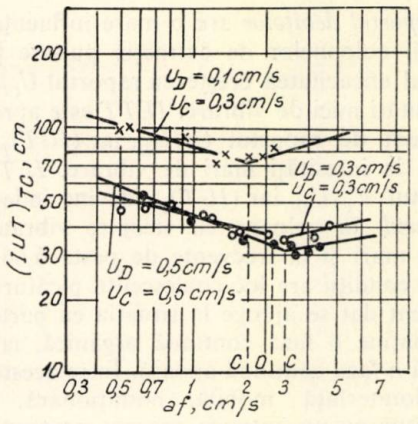


Fig. 5. Depedența *IUT* de intensitatea vibrației.

$$\frac{(IUT)_{TC}}{l} = 0{,}2\left(\frac{v_0 d\rho_D}{\mu_D}\right)^{-0{,}434}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_D}\right)^{1{,}04}\left(\frac{\mu^D}{\rho_D D}\right)^{0{,}865} \cdot \left(\frac{\sigma}{\mu_C U_C}\right)^{0{,}096}\left(\frac{U_D}{U_C}\right)^{-0{,}636}\left(\frac{D}{l}\right)^{0{,}317}\left(\frac{\mu_C}{\mu_D}\right)^{4{,}57} \qquad (4)$$

b. Reținerea depinde de condițiile de operare [14, 37]. În regimul de amestecare, reținerea descrește cu frecvența pînă la un minim corespunzător punctului de tranziție spre regimul de emulsionare. În regimul de emulsionare, creșterea frecvenței duce la creșterea numărului de picături și la micșorarea dimensiunilor, și deci la creșterea reținerii. Frecvența de tranziție la care reținerea are valoare minimă a fost corelată pentru trei sisteme, obținîndu-se:

$$f_H = 4\,(0{,}3 + 9 \cdot 10^{-5}\,\mu_D \sigma \Delta\rho - \ln a). \qquad (5)$$

c. Viteza fazelor. Unele lucrări experimentale [24] au pus în evidență influența relativ mică a vitezei totale a fazelor asupra intensității transferului de masă în coloane vibrate. Pentru fiecare sistem există o viteză totală care, depășită, duce la o scădere ușoară a intensității transferului de masă.

B i l l e r b e c k și colaboratorii [4] au determinat înălțimea unității de transfer raportată la faza apoasă, $(IUT)_{TA}$, și la faza organică, $(IUT)_{TO}$, și au constatat că $(IUT)_{TO}$ descrește cu debitul fazei apoase, iar $(IUT)_{TA}$ crește, datorită faptului că acesta crește mai mult decît produsul între coeficientul de transfer și suprafața specifică. Descreșterea mărimii $(IUT)_{TO}$ se datorește numai creșterii produsului coeficient de transfer-suprafață specifică pentru faza organică.

După D o r o n i n și colaboratorii [15], eficacitatea coloanelor cu talere perforate crește cu debitul fazei continue și atinge un maxim în apropierea punctului de înec. Creșterea eficacității se explică prin creșterea numărului de picături și a timpului de reținere.

d. Raportul debitelor are o mare influenţă asupra eficacităţii coloanelor de extracţie pulsate [15, 24]. În general eficacitatea creşte cu raportul U_C/U_D [24]. La intensităţi mici de vibrare, *IETT* este aproximativ independent de raportul U_C/U_D, iar $(IUT)_{TC}$ creşte, şi invers, la intesităţi mari de vibrare, *IETT* scade cu raportul U_C/U_D, iar $(IUT)_{TC}$ devine independent.

e. Înecul, în coloane cu stropire vibrate, apare la debite mari şi la frecvenţe de peste 6,66 Hz [4]. În aceste condiţii are loc coalescenţa picăturilor şi la un moment dat se ajunge la situaţia că partea superioară conţine o fază continuă organică, iar partea inferioară o fază continuă apoasă. Între acestea există o pseudointerfaţă mobilă, nestaţionară, formată dintr-o zonă cu un amestec aparent omogen. Pentru coloanele cu talere perforate, S m o o t, M a r şi B a b b [41] au corelat viteza totală de înec funcţie de proprietăţile fazelor, geometria aparatului şi factorul de putere a lui T h o r n t o n [44]:

$$\frac{(U_C + U_D)\mu_C}{\sigma} = 0{,}527\left(\frac{U_C}{U_D}\right)^{-0{,}014}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_C}\right)^{0{,}63} \cdot \left(\frac{\psi_f \mu_C^5}{\rho_C \sigma^4}\right)^{-0{,}207}\left(\frac{d\sigma\rho_C}{\mu_C^2}\right)^{0{,}458}\left(\frac{g\mu_C^4}{\rho_C\sigma^3}\right)^{0{,}81}\left(\frac{\mu_D}{\mu_C}\right)^{-0{,}2} \quad (6)$$

f. Geometria aparatului. Eficacitatea unei coloane de extracţie este influenţată de elementele constructive ca: diametrul, lungimea, distanţa între talere, diametrul orificiilor, secţiunea liberă, grosimea talerului, dimensiunile umpluturii etc.

După unii cercetători [25], diametrul coloanei nu influenţează eficacitatea, iar după alţii [29] eficacitatea scade cu creşterea diametrului. Scăderea eficacităţii se poate explica prin neuniformitatea distribuţiei în secţiunea aparatului şi prin apariţia unor inversări în amestecare. Pe baza datelor experimentale [29] s-a propus următoarea ecuaţie pentru modelarea extractoarelor:

$$(IETT)_M = (IETT)_m\, e^{\frac{D_m - D_M}{0{,}61}}, \quad (7)$$

în care indicii m şi M se referă la coloane mici şi respectiv mari.

Scăderea diametrului orificiilor talerului duce la o creştere uşoară a eficacităţii [24], iar creşterea secţiunii libere duce la scăderea eficacităţii şi la creşterea productivităţii coloanelor. Datorită acestor aspecte

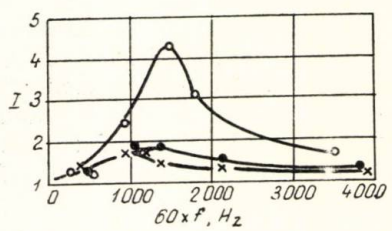


Fig. 6. Dependenţa factorului de intensificare de frecvenţa oscilaţiilor la diferite amplitudini:

o — 5 mm; ● — 1,1 mm; × — 0,5 mm.

contradictorii se recomandă secţiuni libere de 24% [24].

Eficacitatea creşte cu scăderea distanţei între talere [24]. În practică nu se recomandă distanţe mai mici de 50 mm.

2. Sistemul gaz-lichid

Intensificarea transferului de masă între o fază lichidă şi una gazoasă, cu ajutorul vibraţiilor, s-a bucurat de atenţie începînd din anul 1959 [6, 22]. Întrucît rezultatele depind într-o mare măsură de starea de agregare a fazei asupra căreia se aplică vibraţiile — faza lichidă sau faza gazoasă — problemele vor fi discutate separat.

a. Vibrarea fazei lichide. Prin vibrarea unei coloane de apă la frecvenţe cuprinse între 20 şi 2 000 Hz şi amplitudini de aproximativ 1 mm, s-a intensificat absorbţia bioxidului de carbon cu 70% [21]. Funcţie de frecvenţă se obţin trei pînă la cinci maxime de intensificare. Maximele au fost explicate prin apariţia unui fenomen de rezonanţă.

Este important de a stabili dacă creşterea coeficientului volumetric de absorbţie se datoreşte creşterii coeficientului propriu-zis sau creşterii suprafeţei specifice. Mărimea şi forma bulelor au fost determinate prin fotografiere şi prin măsurare. Prin vibrare creşte reţinerea bulelor, descreşte viteza de ascensiune a lor şi axa bulelor pe direcţia de oscilare se măreşte cu aproximativ 30%. Reţinerea bulelor de gaz creşte cu frecvenţa oscilaţiilor, prezentînd maxime la mai multe frecvenţe. Prin creşterea numărului de bule, creşte suprafaţa specifică. Coeficientul de absorbţie propriu-zis este mai mic în cazul vibrării decît fără vibrare şi variază mai puţin cu frecvenţa. Creşterea coeficientului volumetric de absorbţie se datoreşte, evident, creşterii suprafeţei specifice [21].

B r t s z n a j d e r şi P a s i u k [6, 9, 10] au exprimat rezultatele obţinute la absorbţia bioxidului de carbon sub forma unui factor de intensificare I (fig. 6). Intensificarea absorbţiei prezintă un maxim la o anumită frecvenţă, maxim care este cu atît mai pronunţat cu cît amplitudinea oscilaţiilor este mai mare. Eficacitatea relativă [11] — exprimată sub forma unui raport Ep/E—, în cazul absorbţiei bioxidului de carbon dintr-un amestec, prezintă un singur maxim, iar în cazul absorbţiei bioxidului de carbon pur, pînă la trei maxime (fig. 7).

b. Vibrarea fazei gazoase. Primele cercetări efectuate în domeniul intensificării absorbţiei prin vibrarea fazei gazoase au căutat să pună în evidenţă influenţa parametrilor specifici noilor condiţii hidrodinamice [46, 47].

Coeficientul total de absorbţie depinde puternic de frecvenţa şi amplitudinea oscilaţiilor. În cazul sistemului aer-amoniac-apă, în coloane cu pereţi udaţi, apare un maxim la 9,3 Hz (fig. 8), iar în coloane cu umplutură la 7,2 Hz (fig. 9).

Maximul este independent de amplitudinea oscilaţiilor şi de numărul Reynolds al fazei lichide [47, 48], dar depinde de lungimea aparatului şi de numărul Reynolds al fazei gazoase [48, 50]. Maximul de intensificare se explică printr-un fenomen de rezonanţă

Frecvența de rezonanță, față de frecvența sunetului fundamental, este deplasată spre domeniul frecvențelor mai mici datorită amortizării [52]. La această frecvență apare fenomenul de înec, ca urmare a interacțiunii dintre faze.

Amplitudinea are o mare influență asupra intensificării. În coloane cu pereți udați, coeficientul total de absorbție variază liniar cu amplitudinea [47], iar

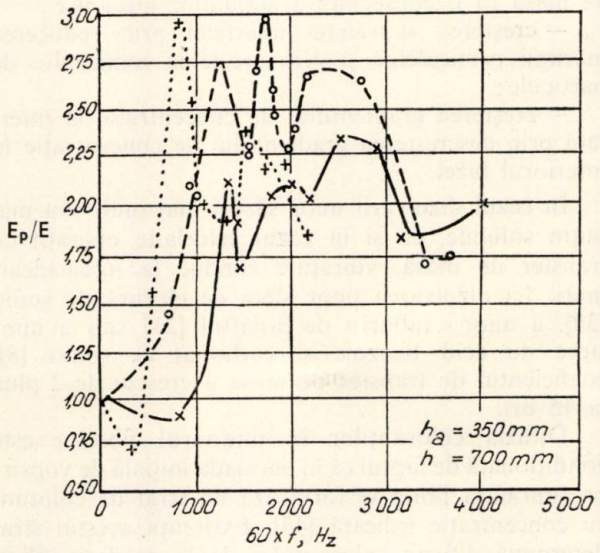


Fig. 7. Dependența eficacității relative de absorbție de frecvența oscilațiilor la diferite amplitudini:
× — 1,0 mm; o — 2,0 mm; + — 5,5 mm.

în coloane cu umplutură prezintă la început o creștere puternică, apoi tinde asimptotic către o valoare constantă [5]. Pentru dublarea coeficientului total de absorbție sînt suficiente amplitudini de 20—30 mm.

În coloane cu pereți udați, coeficientul total de absorbție crește funcție de numărul Reynolds al fazei lichide, numai în domeniul turbulent, în domeniul laminar este independent [48]. În coloane cu umplutură se constată o depedență ușoară numai la amplitudini și frecvențe mari [5].

Gradul de intensificare depinde de numărul Reynolds al fazei gazoase. Coeficientul total de absorbție crește mult cu Re_g[48].

Aplicarea oscilațiilor în fază gazoasă constituie un procedeu eficace de intensificare a operației de absorbție. Consumul de energie pentru generarea oscilațiilor în fază gazoasă este foarte mic. În condiții de laborator s-au obținut creșteri ale coeficientului total de absorbție de 3,1 ori în coloane cu pereți udați și de 2,1 ori în coloane cu umplutură. Procedeul poate fi aplicat atît la intensificarea absorbției gazelor ușor solubile cît și a celor greu solubile [49, 53]. Conform rezultatelor obținute în laborator, procedeul poate fi aplicat în industrie la coloanele de absorbție cu umplutură.

Aplicarea oscilațiilor în operația de rectificare a dus la rezultate ce merită a fi luate în considerare [55]. Prin vibrarea fazei vapori, într-o coloană cu umplutură, numărul unităților de transfer s-a dublat față de condițiile normale de lucru. Într-o coloană de rectificare cu umplutură formată din inele ceramice Raschig de 5/5/2 mm, la o frecvență de 8,3 Hz și amplitudine de 42 mm, înălțimea echivalentă cu o treaptă teoretică a scăzut de la 8,2 la 4,38 cm.

3. Sistemul solid-lichid

Din cercetările efectuate pînă în prezent prezintă interes rezultatele obținute în domeniul extracției solid-lichid, al solvirii sărurilor și al apretării.

Cu ajutorul sunetelor s-a mărit eficacitatea extracției proteinelor din drojdia de bere [20] și a uleiului

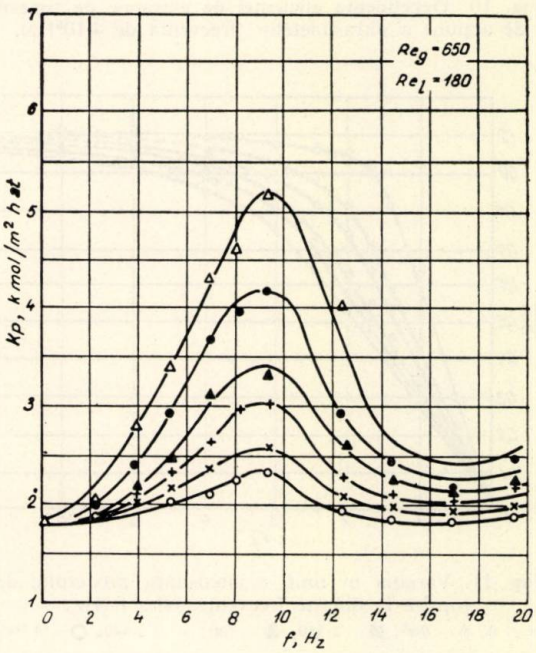


Fig. 8. Dependența coeficientului de absorbție de frecvența oscilațiilor la diferite amplitudini (coloane cu pereți udați):
Δ — 0,144 m; ● — 0,099 m; ▲ — 0,066 m; + — 0,49 m; × — 0,038 m; o — 0,025 m.

din pește [38]. La intensități mari, sunetele produc cavități în masa supusă extracției, cauzînd spargerea celulelor și creînd condiții mai favorabile pentru pătrunderea dizolvantului și ieșirea soluției din celulă.

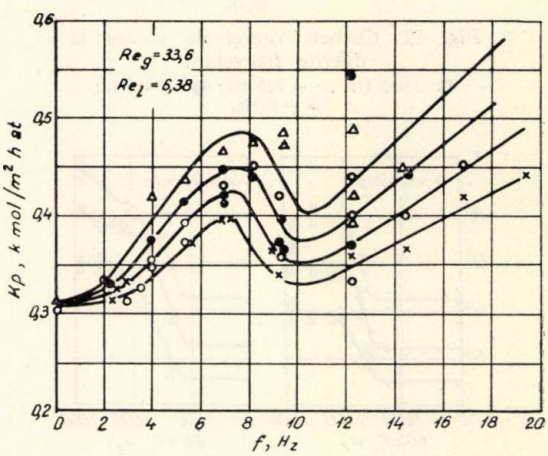


Fig. 9. Dependența coeficientului de absorbție de frecvența oscilațiilor la diferite amplitudini (coloane cu umplutură):
× — 0,00917 m; o — 0,0137 m; ● — 0,0193 m; Δ — 0,0702 m.

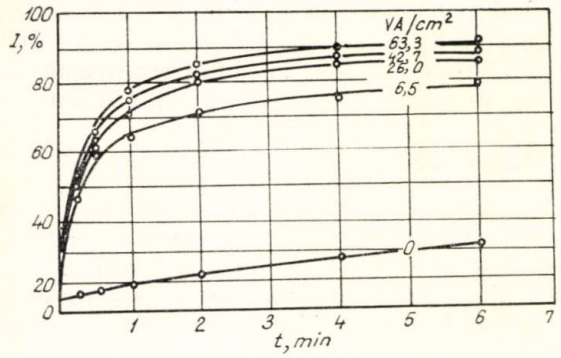


Fig. 10. Dependența eficienței de extracție de timpul de acțiune a ultrasunetelor (frecvența de 4.10^5Hz).

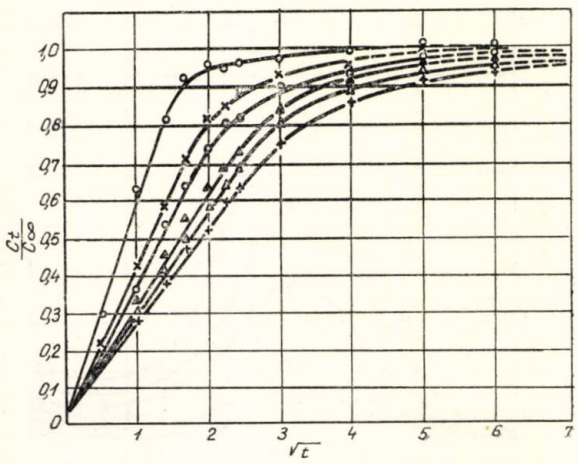


Fig. 11. Variația în timp a intensității procesului de vopsire la diferite frecvențe, 60 × f, Hz:
+ – 0; Δ – 900; ▲ – 1 150; ● – 700; × – 2 440; ○ – 4 500.

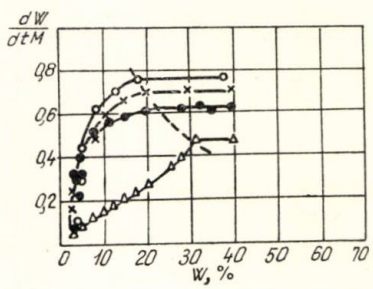


Fig. 12. Curbele vitezei de uscare la diferite frecvențe:
○ – 905 Hz; × – 820 Hz; ● – 740 Hz; Δ – 0 Hz.

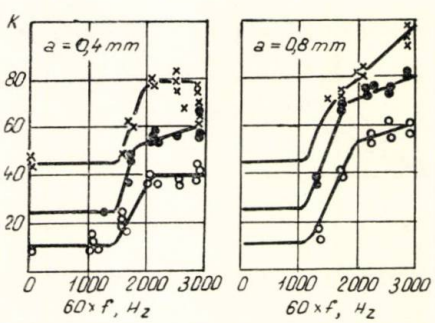


Fig. 13. Dependența coeficientului de transfer de masă de frecvența oscilațiilor la diferite viteze ale aerului:
○ – 1 m/s; ● – 2 m/s; × – 3 m/s.

Thompson și Sutherland [45] au studiat efectul ultrasunetelor asupra extracției uleiului din arahide, cu ajutorul *n*-hexanului. Sub acțiunea ultrasunetelor, intensitatea procesului crește foarte mult (fig. 10). Creșterile maxime au fost de 2,76 ori.

Energia sonică acționează asupra transferului de masă prin trei mecanisme simultane [45]:

— micșorarea rezistenței interfaciale la transferul de masă ca o consecință a acțiunilor mecanice;

— creșterea suprafeței interfeței prin reducerea mărimii particulelor și prin creșterea numărului de particule;

— creșterea gradientului de concentrație la interfață prin descreșterea gradientului de concentrație în interiorul fazei.

În cazul dizolvării unor săruri mai mult sau mai puțin solubile, ca și în cazul celorlalte operații cu transfer de masă, vibrațiile conduc la intensificări mari. La dizolvarea unor sfere de clorură de sodiu [30], a unor « tuburi » de β-naftol [21] sau a unor sfere de acid benzoic și carbonat de sodiu [8], coeficientul de transfer de masă a crescut de 2 pînă la 15 ori.

Difuzia coloranților în interiorul fibrelor este condiționată de faptul că în perioada inițială de vopsire pe suprafața fibrei se formează un strat de colorant cu concentrație ridicată [43]. Existența acestui strat determină difuzia colorantului de la periferia fibrei spre centrul ei, dar în același timp constituie o barieră ce trebuie învinsă de colorant spre a se depune pe fibră. Stratul-limită format la suprafața fibrei poate fi modificat substanțial printr-o acțiune mecanică, care duce la micșorarea gradului de asociere a colorantului [23]. Acțiunea mecanică se poate realiza prin utilizarea unui cîmp vibrator.

Grindea și Vălu [18, 19] au realizat un dispozitiv cu ajutorul căruia au produs vibrații în faza lichidă. Din datele experimentale (fig. 11) rezultă că vibrațiile intensifică procesul de apretare. Prin vibrare se mărește fracțiunea activă de colorant din soluție, ca urmare a micșorării gradului de asociere. Spre deosebire de acțiunea temperaturii, care duce la scăderea forțelor de atracție din interiorul fibrei, micșorînd cantitatea de colorant reținută, cîmpul vibrator nu exercită această influență negativă.

4. Sistemul gaz-solid

Prin vibrarea materialelor umede, intensitatea de uscare crește de două sau de trei ori [42] (fig. 12). Compararea curbelor de uscare permite să se tragă concluzia că efectul vibrațiilor se manifestă prin creșterea vitezei de uscare în sectorul cu viteză constantă, prin deplasarea punctului critic spre valori mai mici ale umidității și prin bombarea curbelor în domeniul vitezelor descrescătoare de uscare.

Studiul transferului de masă într-un strat vibrat s-a efectuat cu granule de naftalină [42]. Coeficientul de transfer de masă variază funcție de frecvența oscilațiilor, după curbe caracterizate prin trei sectoare diferite, despărțite prin două puncte critice (fig. 13).

În primul sector coeficientul este independent de frecvență, în sectorul al doilea crește brusc, iar în sectorul al treilea devine din nou independent sau slab dependent. Existența a două puncte critice a fost explicată prin interacțiunea vibrației cu particulele solide din strat. Particulele, supuse unei acțiuni crescătoare a vibrației, tind la început spre aglomerare, porozitatea stratului scăzînd continuu. Variații calitative în comportarea particulelor vor avea loc cînd, în intervale determinate de timp, forțele de inerție vor fi mai mari decît cele de atracție. Primul punct critic va apărea cînd accelerația vibrației va fi egală cu accelerația gravitației. Începînd din acest punct, creșterea accelerației vibrației va determina o dispersare a stratului, acesta luînd aspectul unui strat în fierbere, cu porozitate în creștere.

Următorul punct critic va apărea în condițiile în care stratul după revenire pe grătarul vibrator va fi imediat reflectat. Pe baza legilor de mișcare mecanică armonică se poate demonstra că această stare critică va avea loc la accelerația de 18,3 m/s^2.

Intensificări au mai fost obținute și în procesul de sublimare, prin vibrarea unui strat de granule de naftalină [7] și a unor baghete de naftalină [28] sau cu sfere de naftalină într-un gaz vibrat [34].

Concluzii

Utilizarea vibrațiilor într-un proces fizic duce la intensificarea transferului de masă de 2 pînă la 6 ori. Creșterea frecvenței sau a amplitudinii oscilațiilor duce la mărirea eficacității. În general, funcție de frecvență, apar maxime care pot fi explicate prin fenomene complexe de rezonanță.

Intensificarea transferului de masă se datorește măririi suprafeței de contact dintre faze, ca urmare a dispersiei bulelor sau picăturilor sau ca urmare a oscilării acestora. Dintre aceste două efecte care contribuie la mărirea suprafeței de contact, primul este determinant. Un alt efect al vibrațiilor se manifestă prin modificări de natură hidrodinamică. Vibrațiile intensifică amestecarea într-o fază sau în ambele faze. Amestecarea cea mai intensă se obține la rezonanță. Din acest punct de vedere, în extracția lichid-lichid se recomandă să se lucreze cu picături de dimensiuni uniforme și la frecvența de rezonanță a picăturilor. Funcție de starea de agregare a fazelor, mai sînt și alte efecte care contribuie la intensificarea transferului de masă.

Prin intensificarea transferului de masă se reduc cheltuielile de investiții, datorită micșorării dimensiunilor aparatelor sau se fac economii prin îmbunătățirea calității produselor. Pe de altă parte se fac cheltuieli suplimentare legate de construcția generatoarelor de vibrații și de costul energiei pentru producerea vibrațiilor.

În linii mari, dependența între economiile obținute prin procedee oscilatorii și costul energiei pentru generarea oscilațiilor, funcție de intensitatea vibrațiilor, poate fi reprezentată într-un grafic [1] de forma celui din figura 14. Pe o anumită porțiune, cele două curbe se întretaie, zona hașurată reprezentînd economiile nete ce se obțin prin utilizarea procedeelor oscilatorii.

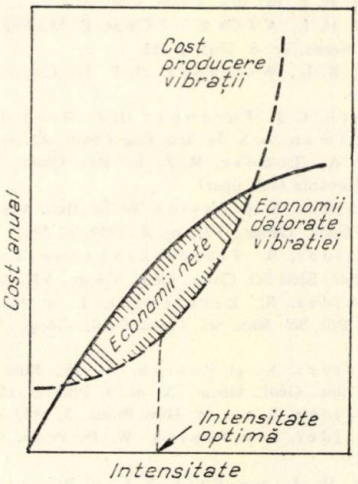


Fig. 14. Economiile obținute prin procedee oscilatorii [1].

Din cercetările efectuate pînă în prezent se pot trage concluzii suficient de precise privind economiile ce se pot obține prin intensificare. Date, însă, referitoare la cheltuielile legate de generarea oscilațiilor sînt cu totul insuficiente și din această cauză încă nu se pot trage concluzii de ordin economic. Fără îndoială că și această problemă, deși foarte complexă, va fi rezolvată și procedeele oscilatorii își vor lărgi sfera de aplicare în ingineria chimică.

Notații

a	— amplitudinea oscilațiilor;
C_t	— concentrația colorantului în fibră la timpul t;
C_∞	— concentrația colorantului în fibră la echilibru;
d	— diametrul picăturii sau al orificiului talerului;
D	— diametrul coloanei;
E	— eficacitatea procesului de absorbție;
f	— frecvența oscilațiilor;
h	— înălțimea coloanei;
ha	— înălțimea lichidului
I	— factor de intensitate a procesului de transfer de masă;
l	— distanța între talere;
M	— masa materialului supus uscării;
p,q,r,s	— coeficienți;
t	— timpul;
U	— viteza fictivă (masică);
W	— umiditatea;
$IETT$	— înălțimea echivalentă cu o treaptă teoretică de contact;
IUT	— înălțimea unității de transfer;
dW/dtM	— viteza de uscare;
ε	— secțiunea liberă a talerului;
ρ	— densitatea;
μ	— viscozitatea dinamică;
σ	— tensiunea superficială;
ψ_f	— factorul de putere a lui Thornton.

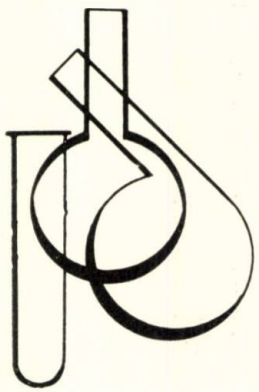
Indici

C	— faza continuă;
D	— faza dispersă;
T	— mărime globală;
p	— condiții de pulsare.

Bibliografie

1. Baird, M. H. I. În: Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 1, 1966, p. 20.
2. Baird, M. H. I., A I Ch E — I Chem. E, Meeting, London, 1965, Symposium Series, nr. 6, 1965, p. 53.
3. Von Berg, R. L., Wiegandt, H. F. În: Chem. Eng., **59**, nr. 6, 1952, p. 189.
4. Billerbeck, C. J., Farquhar III J., Reid, R. C., Bresee J. C. şi Hofman, A. S. În: Ind. Eng. Chem., **42**, nr. 8, 1956, p. 183.
5. Bratu, E. A., Tudose, R. Z. În: Rev. Chim., Acad. Republicii Socialiste România (sub tipar).
6. Bretsznajder, S. şi Pasiuk, W. În: Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim. Géol., Géogr., **VII**, nr. 8, 1959, p. 591.
7. Bretsznajder, S., Jaszczak-Skorupska, M. În: Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim., Géol., Géogr., **VII**, nr. 8, 1959, p. 569.
8. Bretsznajder, S., Lesniewicz, L. şi Pasiuk, W. În: Bull. Acad. Pol. Sci. Série Sci. Chim. Géol., Géogr., **VII**, nr. 8, 1958, p. 585.
9. Bretsznajder, S., şi Pasiuk, W. În: Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim., Géol., Géogr., **X**, nr. 3, 1962, p. 153.
10. Bretsznajder, S. ş.a. În: Him. Prom., **3**, 1963, p. 211.
11. Bretsznajder, S. şi Pasiuk, W. În: Przem. Chem., **42**, nr. 8, 1963, p. 435.
12. Chantry, W. A., von Berg, E. L. şi Wiegandt, H. E. În: Ind. Eng. Chem., **47**, nr. 6, 1955, p. 1 153.
13. Cohen, R. M. şi Beyer, G. H. În: Chem. Eng. Progr., **49**, 1963, p. 279.
14. Defives, D. şi Schneider, G. În: Gén. Chim., **85**, nr. 6, 1961, p. 246.
15. Doronin, V. I., Javoronkov, N. A. şi Nikolaev, A. M. În: Him. Maşinostr., **5**, 1962, p. 21.
16. Feick, G. şi Anderson, H. M. În: Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 404.
17. Goldbereger, W. M. şi Benenati, R. F. În: Ind. Eng. Chem., **51**, nr. 5, 1959, p. 641.
18. Grindea, M. şi Vălu, F. În: Bul. Inst. pol.-Iaşi, serie nouă, **VI (X)**, nr. 3—4, 1960, p. 423.
19. Grindea, M. şi Vălu, F. În: Bul. Inst. pol.-Iaşi, serie nouă, **IX (XIII)**, nr. 1—2, 1963, p. 417.
20. Grove, Jr. H. D. În: M. Sc. thesis, University of Iowa, 1948.
21. Harbaum, K. L. şi Houghton, G. În: J. Appl. Chem., **12**, nr. 5, 1962, p. 234.
22. Harbaum, K. L. şi Houghton, G. În: Chem. Eng. Sci., nr. 13, 1960, p. 90.
23. Häuserman, L. În: Textil Rundschau, **15**, nr. 8, 1960.
24. Kagan, S. Z., Volkova, T. S. şi Vostrikova, V. I. În: Him. Prom., nr. 8, 1959, p. 43.
25. Karpaceva, S. M., Rodionov, E. P. şi Popova, G. M. În: Him. Maşinostr. nr. 2, 1960, p. 13.
26. Konovalov, V. I. şi Romankov, P. G. În: J. Prikl. Him., **XXXIV**, nr. 10, 1961, p. 2 217.
27. Krasuk, J. H. şi Smith, J. M. În: Chem. Eng. Sci., **18**, nr. 9, 1963, p. 591.
28. Lemlich, R. şi Levy, M. R. În: A. I. Ch. E. Journal, **7**, nr. 2, 1961, p. 240.
29. Logsdail, D. H. şi Thornton, I. D. În: Trans. Inst. Chem. Eng., **35**, nr. 5, 1957, p. 331.
30. Paleev, I. I., Kaţnelson, B. D. şi Tarakanovski, A. A. În: Teploenerg., **10**, nr. 4, 1963, p. 71.
31. Potnis, G. V. ,Bijawat, H. C. şi Doraiswamy, L. K. În: Ind. Eng. Chem., **51**, nr. 5, 1959, p. 645.
32. Rayleigh, J. Teoria zvuka, I, izd., 2-e, Gostehizdat, Moscova, 1955.
33. Rayleigh, J. Teoria zvuka, II, izd. 2-e, Gostehizdat, Moscova, 1955.
34. Saint-James, R. şi Graham, G. P. În: Gén. Chim., **86**, nr. 1, 1961, p. 1.
35. Saint-James, R şi Graham, G. P. În: Gén. Chim., **91**, nr. 2, 1964, p. 39.
36. Sato, T., Sughihara, K. şi Taniama, I. În: Kagaku kogaku **27**, nr. 8, 1963, p. 583.
37. Sehmel, G. A. şi Babb, A. L. În: Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., **2**, nr. 1, 1963, p. 38.
38. Shropshire, R. F. În: Patent S.U.A. 2473453, 14 iun. 1949.
39. Shirotsuka, T., Honda, N. şi Shima, Y. În: Kagaku Kikai, nr. 21, 1957, p. 638.
40. Siemes, W. şi Franke, M. În: Chem. Ing. Techn., **30**, nr. 3, 1958, p. 165.
41. Smoot, L. D., Mar, B. W. şi Babb, A. L. În: Ind. Eng. Chem., **51**, nr. 9, 1959, p. 1 005.
42. Sneller, I. Voprosi v oblasti teplo- i massoobmena reşaemie Gosudarstvenom issledovateliskom institute teplotehniki (Cehoslovakia), Teplo- i massoperenos, **II**, 161, Minsk, 1962.
43. Speakman, B. şi Smith, J. În: J. Soc. Dyers. Col., **52**, 1963, p. 121.
44. Thornton, J. D. În: Trans. Inst. Chem. Engrs., **35**, 1957, p. 316.
45. Thompson, D. şi Sutherland, D. G. În: Ind. Eng. Chem., **47**, nr. 6, 1955, p. 1 167.
46. Tudose, R. Z. În: Rev. Chim., Bucureşti, **13**, nr. 7, 1962, p. 425.
47. Tudose, R. Z. În: St. cerc. şt. chim., Acad. Republicii Socialiste România, filiala Iaşi, **XIII**, nr. 2, 1962, p. 319.
48. Tudose, R. Z. În: Bul. Inst. polit. Iaşi, serie nouă, **IX (XIII)**, nr. 1—2, 1963, p. 163.
49. Tudose, R. Z. În: St. cerc. şt. chim., Acad. Republicii Socialiste România, filiala Iaşi, **XIV**, nr. 2, 1963, p. 281.
50. Tudose, R. Z. În: Rev. Chim., **15**, nr. 11, 1964, p. 679.
51. Tudose, R. Z. În: Rev. Chim., **17**, nr. 4, 1966, p. 212.
52. Tudose, R. Z. În: Bul. Inst. polit. Iaşi, serie nouă, **XI (XV)**, nr. 1—2, 1965, p. 143.
53. Tudose, R. Z. Intensificarea absorbţiei cu ajutorul pulsaţiilor de joasă frecvenţă. Comunicare prezentată la al II-lea Congres CHISA, sept. 1965, Marianske Lazne, R. S. Cehoslovacă.
54. Vikerstoff, T. Chimia fizică a vopsirii, Ghizlegprom, 1956.
55. Ziolkowski, S. şi Filip, S. În: Przem. Chem., **43**, nr. 6, 1964. p. 328.

Laboratorul de operaţii şi aparate în industria chimică.
Institutul politehnic — Iaşi



S. Petraşcu

CONTRIBUŢII LA MICRODETERMINAREA DITIOCARBAMAŢILOR

Dimetilditiocarbamaţii de zinc şi fier — sub denumirile convenţionale ziram şi ferbam —, etilen-bisditiocarbamaţii de zinc, mangan şi sodiu — sub denumirile zineb, maneb şi nabam —, precum şi disulfurile de tiuram, dintre care cea mai cunoscută este disulfura de tetrametiltiuram, denumită curent thiram sau TMTD, fac parte din combinaţiile ditiocarbamice care se utilizează ca fungicide pentru protecţia plantelor.

Cantităţile de fungicid rămase pe organele plantelor după tratamente se degradează destul de repede sub acţiunea agenţilor atmosferici. Clarke şi colaboratorii [5] au găsit că oxigenul şi umiditatea descompun ditiocarbamaţii cu atît mai rapid cu cît sînt mai solubili în apă. După Hallaway [10], creşterea temperaturii măreşte foarte mult viteza de descompunere, iar aciditatea mediului, de asemenea, micşorează stabilitatea acestor substanţe. Cu toate acestea, reziduurile de ditiocarbamaţi, în special ale celor de zinc, pot persista timp de mai multe zile pe plantele tratate şi chiar pe fructele sau legumele recoltate. Avînd în vedere că aceşti compuşi nu sînt lipsiţi de toxicitate, în diferite ţări au fost impuse limite legale pentru conţinutul în ditiocarbamaţi al produselor vegetale alimentare. Astfel, în S.U.A., după datele găsite în literatură [1, 2, 16] au fost stabilite toleranţe de maximum 7—10 mg/kg (= p.p.m.) pentru diferitele fungicide din acest grup.

Cercetările anterioare

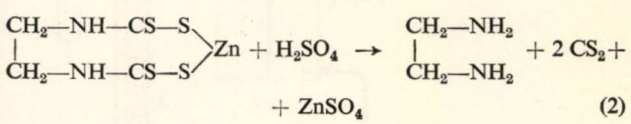
Pentru a determina cantităţile foarte mici de ditiocarbamaţi rămase pe suprafaţa organelor vegetale sau absorbite în ţesuturi, Dickinson [7], Clarke şi colaboratorii [5] şi Lowen [13, 14] au propus, în diferite forme, o metodă colorimetrică, bazată pe hidroliza acidă a ditiocarbamaţilor, cu scindare în amină şi sulfură de carbon, şi determinarea acesteia din urmă sub formă de dietilditiocarbamat de cupru galben, prin metoda Viles [23]. Dialchilamina rezultată din hidroliză poate fi, de asemenea, determinată colorimetric ca dialchilditiocarbamat de cupru, după Heuermann [11]. Pentru determinarea ditiocarbamaţilor a fost elaborată o metodă de cromatografie în gaze de către Bighi [3], şi o metodă polarografică, de către Nangniot [15]. Tafuri [22] a utilizat cromatografia pe hîrtie şi spectrofotometria în ultraviolet pentru a izola şi determina monosulfura de etilentiuram, formată la degradarea produsului zineb.

Metoda cea mai simplă pentru analiza reziduurilor de ditiocarbamaţi rămîne totuşi eliberarea şi determinarea sulfurii de carbon prin spectrofotometrie în domeniul vizibil. Această metodă a mai fost studiată de Fischer [9], Rosenthal şi colaboratorii [18], Pease [17], Roth şi Beck [19] şi Cullen [6], care au contribuit la perfecţionarea ei şi la elucidarea reacţiilor implicate. Dunning, Keppel şi Munsey [8] au utilizat-o pentru a determina sulfura de carbon rămasă în cereale după fumigare, iar Carugno [4], pentru a identifica şi doza în fumul de tutun sulfura de carbon provenită din reziduurile de zineb.

Toate variantele acestei metode se bazează pe acelaşi principiu, dar diferă în oarecare măsură prin aparatura, reactivii sau condiţiile de lucru folosite.

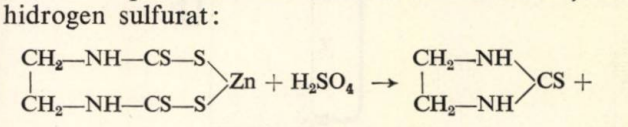
Ditiocarbamaţii reacţionează cu acizii minerali, la 100°C, în modul următor:

$$2\,(CH_3)_2\,N{-}CSSNa + H_2SO_4 \rightarrow 2\,(CH_3)_2\,NH + 2\,CS_2 + Na_2SO_4 \qquad (1)$$



$$+ ZnSO_4 \qquad (2)$$

Etilen-*bis*-ditiocarbamaţii, la o temperatură mai scăzută, pot suferi şi un alt mod de descompunere, în care o parte din sulf trece în etilentiouree şi în hidrogen sulfurat:



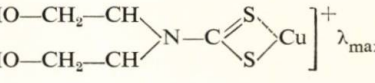
$$+ CS_2 + H_2S + ZnSO_4 \qquad (3)$$

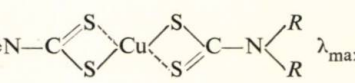
Majoritatea autorilor au preconizat un aparat de reacţie destul de mare, pînă la 500 cm³, prevăzut cu refrigerent ascendent pentru a reţine vaporii de apă.

Hidroliza ditiocarbamaţilor se efectuează cu acid sulfuric fierbinte de diferite concentraţii între 1 şi 10 *N* sau cu acid fosforic concentrat, durata reacţiei variind de la 30 la 90 min. Gazele rezultate din reacţie sînt antrenate de un curent de aer produs prin aspiraţie sau de un curent de azot sub presiune şi sînt captate într-un dispozitiv de absorbţie compus dintr-un tub cu 3—15 cm³ soluţie de acetat de plumb 10—30%, care reţine hidrogenul sulfurat, şi unul sau două tuburi cu 5—15 cm³ reactiv Viles, care reţine sulfura de carbon. În locul acetatului de plumb s-au mai folosit clorura sau acetatul de cadmiu şi acetatul de zinc, acesta din urmă avînd avantajul că dă o sulfură solubilă în reactiv. După terminarea operaţiei, soluţia de dictilditiocarbamat de cupru este adusă cu etanol la un volum de 10, 25 sau 50 cm³.

Pentru determinarea spectrofotometrică, în literatură se indică lungimi de undă diferite: 380 nm [17], 425 nm [8], 430 nm [4, 5, 19] şi 435 nm [11]. Această discordanţă este explicată de C u l l e n [6] prin faptul că trietanolamina tehnică folosită de obicei la prepararea reactivului Viles conţine şi dietanolamină, care reacţionează cu cuprul la fel ca şi dietilamina; pe de altă parte, în ambele cazuri se formează cîte doi complecşi cuprici (chelaţi), în funcţie de raportul molar Cu/CS. Fiecare dintre aceste combinaţii are maximul de absorbţie la altă lungime de undă.

Chelaţii acidului *bis* (2-hidroxietil)ditiocarbamic (derivat de la dietanolamină) sînt:

Chelat 1.1  λ_{max} = 380 nm

Chelat 1.2  λ_{max} = 435 nm

În cazul acidului dietilditiocarbamic, chelatul 1.2 are maximul de absorbţie la lungimea de undă de 430 nm.

Din cauza acestei complicaţii, C u l l e n propune un reactiv cu dietanolamină, care înlocuieşte dietilamina şi trietanolamina, citirea fiind făcută la 435 nm.

Cu diferitele variante ale metodei descrise de autorii citaţi nu se poate determina cu precizie o cantitate mai mică de 10—20 μg ditiocarbamat. Utilizînd aparatura şi procedeele date de C l a r k e [5] şi de L o w e n [13, 14], se recuperează numai 60% din dimetilditiocarbamaţi şi abia 20—30% din etilen-bis-ditiocarbamaţi [17]. După modificările aduse îndeosebi de către P e a s e [17] — care a redus volumul balonului de reacţie, a înlocuit dopurile de cauciuc prin rodaje şi a mărit cantitatea de reactiv Viles pentru a asigura fixarea sulfurii de carbon — s-a reuşit să se recupereze pînă la 90% din ditiocarbamaţii aflaţi ca reziduuri.

Metoda propusă

În intervalul 1964—1965 autorul a cercetat problema microdeterminării ditiocarbamaţilor şi a încercat să mărească sensibilitatea metodei colorimetrice, pentru a fi utilizabilă în studiile asupra translocării acestor compuşi în plante. Aplicînd metoda în forma descrisă în literatură, nu s-au obţinut rezultate satisfăcătoare. Volumul mare al balonului de reacţie şi prezenţa refrigerentului ascendent frînează transferul cantitativ al sulfurii de carbon. Încălzirea prea puternică sau prea slabă produce variaţii de recuperare. Un volum mare de reactiv Viles dă o soluţie finală diluată, ceea ce nu permite citirea fotometrică a unor cantităţi mici. Determinările efectuate astfel nu au fost suficient de sensibile şi de reproductibile.

Pentru a evita aceste inconveniente, s-au încercat succesiv cîteva variante ale instalaţiei de antrenare şi diferite condiţii de lucru. În continuare se descriu aparatul şi procedeul care au dat cele mai bune rezultate.

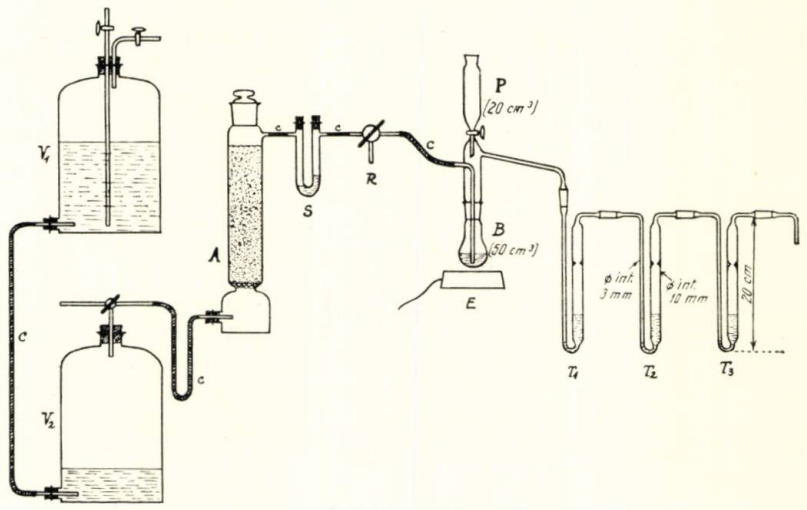


Fig. 1. Dispozitiv de microantrenare cu aer:

V_1 — vas Mariotte; V_2 — rezervor de aer la presiune constantă; *A* — coloană de cărbune activ; *S* — tub de siguranţă; *R* — robinet de reglare; *C* — tuburi de cauciuc; *B* — balon de reacţie; *P* — pîlnie cu tub barbotor şi alonjă; *E* — reşou electric ∅ = 9 cm, 300 W; T_1, T_2, T_3 — tuburi absorbante.

Dispozitivul de microantrenare este schiţat în figura 1. Cu ajutorul unui vas Mariotte, V_1, şi al unui vas-rezervor V_2, se obţine un curent de aer la presiune constantă, care se purifică trecîndu-l printr-o coloană de cărbune activ, *A*. Tubul de siguranţă *S* împiedică o eventuală trecere a lichidului din balon în coloana adsorbantă, iar robinetul cu reglare fină *R* serveşte pentru reglarea debitului de aer care intră în balonul de reacţie *B*, de 50 cm³, prin tubul barbotor solidar cu pîlnia picătoare *P*, de 20 cm³, şi cu alonja de evacuare; tubul barbotor ajunge pînă aproape de fundul balonului. Acesta este încălzit cu un mic reşou electric, *E*, de 9 cm diametru şi 300 W, aşezat la 4 cm sub balon. Din alonjă, curentul de aer trece succesiv prin trei tuburi absorbante, $T_1 - T_3$, legate prin rodaje. Tuburile, lungi de 20 cm, sînt formate dintr-o ramură îngustă (∅ int. = 3 mm) şi una mai largă (∅ int. = 10 mm), prevăzută spre capătul superior cu şicane Vigreux, care opresc spuma în cazul unei barbotări mai vii; pereţii tuburilor sînt destul de groşi (minimum 1 mm), pentru a rezista frecventelor manipulări.

Reactivul Viles s-a preparat după indicaţiile acestui autor [4, 5, 8, 17, 23], dar s-au utilizat substanţe pure. Într-un balon cotat de 200 cm³ se introduc succesiv: 150 cm³ etanol 95% p.a., 4 cm³ trietanolamină pură, 0,6 cm³ soluţie apoasă 25% de dimetilamină (0,2 cm³ dimetilamină p.a.) şi 5 cm³ soluţie apoasă 0,2% de acetat de cupru (0,01 g acetat de cupru); după fiecare adaos se agită pînă la omogenizare. La început reactivul este uşor albăstrui, apoi devine incolor; păstrat în flacon brun cu dop rodat, poate fi folosit timp de cîteva luni. Dacă este necesar, se filtrează pentru a obţine un lichid perfect limpede. Se recomandă ca înainte de întrebuinţare să i se determine extincţia la spectrofotometru; dacă aceasta a devenit prea mare, este de preferat să se prepare un reactiv proaspăt.

Procedeul de lucru cuprinde următoarele faze:

— În balonul de reacţie se introduce proba de ditiocarbamat.

— În pîlnia picătoare se introduc 5 cm³ acid fosforic concentrat.

— În tubul T_1 se introduc 2 cm³ reactiv acetic, conţinînd 20% acetat de zinc şi 10% acid acetic în soluţie apoasă.

— În tuburile T_2 şi T_3 se introduc, respectiv, 5 şi 2 cm³ reactiv Viles.

— Se asamblează aparatul, asigurîndu-se etanşeitatea prin umectarea cu apă a rodajului dintre alonjă şi primul tub absorbant şi cu reactiv Viles a celorlalte rodaje.

— Manevrînd robinetul *R*, se introduce în aparat un curent slab de aer purificat.

— Exercitînd o mică presiune deasupra pîlniei picătoare (cu o pară de cauciuc), se introduce acidul fosforic în balonul de reacţie şi imediat se conectează reşoul electric la priză. Dacă se determină etilen-*bis*-ditiocarbamaţi, pentru a evita reacţia (3) se recomandă ca acidul să fie cald în momentul introducerii.

— Se lasă să barboteze aerul prin lichidele din balon şi din tuburi cu un debit de 2—3 bule pe secundă, timp de 15 min.

— Se deconectează reşoul, lăsînd curentul de aer să mai treacă prin aparat încă 5 min.

— Se desfac tuburile absorbante şi balonul şi se închide robinetul *R*.

— Hidrogenul sulfurat, eventual fixat în tubul T_1, poate fi determinat colorimetric ca albastru de metilen. În orice caz, reactivul acetic din acest tub trebuie schimbat la fiecare determinare de ditiocarbamat.

— Conţinutul tuburilor T_2 şi T_3 este trecut cantitativ, cu etanol, într-un cilindru gradat de 10 cm³ cu dop rodat, iar soluţia galbenă obţinută este omogenizată prin agitare.

— După 10 min se efectuează determinarea spectrofotometrică în cuva de 3 cm. În cazul reactivilor menţionaţi s-a constatat că maximul de absorbţie este la lungimea de undă de 430 nm. S-a utilizat un spectrofotometru VSU-1 (Zeiss). S-a măsurat extincţia soluţiilor de complex cupric şi a reactivului Viles (diluat în acelaşi raport, 7: 10), luînd ca referinţă etanolul, extincţiile proprii ale chelaţilor fiind obţinute scăzînd din extincţiile măsurate valoarea (foarte mică) corespunzătoare reactivului. Nu s-a folosit ca referinţă reactivul Viles, deoarece într-un interval de lucru de cîteva ore, din cauza conţinutului în substanţe tensioactive, el se ridică prin capilaritate pe sub capacul cuvei şi, etalîndu-se pe faţa ei exterioară, produce o difuziune a luminii; dacă se lasă cuva deschisă, reactivul îşi schimbă concentraţia prin evaporare. Aceste perturbări dispar dacă se utilizează etanolul.

O determinare completă durează 40—50 min.

Soluţii-etalon

Pentru a se stabili eroarea de reproductibilitate a metodei în funcţie de toţi factorii care intervin, începînd de la reacţia de hidroliză pînă la măsurarea extincţiei, s-a evitat să se determine curba de etalonare folosind o soluţie de sulfură de carbon, după cum au procedat cei mai mulţi autori [4, 5, 13, 17], ci s-a întrebuinţat ca substanţă-etalon dietilditiocarbamatul de sodiu « pro analysi ». Prin titrare iodometrică şi acidimetrică, după Shankaranarayana şi Patel [20, 21], s-a găsit că substanţa întrebuinţată avea o puritate de 99,85%.

S-au întîmpinat însă mari dificultăţi la prepararea soluţiilor-etalon în apă, deoarece în soluţie apoasă ditiocarbamaţii se descompun foarte repede, în decurs de cîteva ore [6, 10], astfel că nu există siguranţa unei concentraţii constante nici măcar în cursul unei zile.

Pease [17], pe lîngă sulfură de carbon, a întrebuinţat ca etaloane şi ditiocarbamaţi în soluţie cloroformică (mai stabilă decît cea apoasă), iar după introducerea părţii alicote în balonul de reacţie a îndepărtat dizolvantul prin evaporare la temperatura obişnuită într-un curent de azot, înainte de a se realiza hidroliza. Prin această operaţie suplimentară determinarea se complică şi îşi măreşte durata. Cullen [6] a făcut uz de etaloane solide, compuse din amestecuri 1: 100 de ditiocarbamat cu talc. Realizarea unor amestecuri solide perfect omogene nu este însă prea uşoară.

Plecînd de la faptul menţionat de Hallaway [10] că stabilitatea dietilditiocarbamatului de sodiu

Tabela 1

DETERMINĂRI DE DIETILDITIOCARBAMAT DE SODIU ÎN SOLUȚII-ETALON

Sol.	Cantitate luată, μg CS_2	Nr. determ.	Extincția citită, $E.10^3 = X$	Extincția medie, X_M	Abaterea absolută, Δ_x	Abaterea relativă, δ_x, %	Extincția proprie, $E_M - E_R$
R	—	3	7	7	—	—	—
D	1	1	23	20,6	+2,4	10,43	0,014
		2	21		+0,4	1,90	
		3	19		—1,6	8,42	
		4	20		—0,6	3,00	
		5	20		—0,6	3,00	
D	2	1	38	35,6	+2,4	6,31	0,029
		2	35		—0,6	1,71	
		3	36		+0,4	1,11	
		4	35		—0,6	1,71	
		5	34		—1,6	4,71	
C	5	1	78	77,7	+0,3	0,39	0,071
		2	78		+0,3	0,39	
		3	77		—0,7	0,91	
C	10	1	161	163,0	—2,0	1,24	0,156
		2	162		—1,0	0,62	
		3	166		+3,0	1,81	
B	20	1	372	368,3	+3,7	1,00	0,361
		2	375		+6,7	1,79	
		3	358		—10,3	2,88	
B	40	1	780	775,0	+5,0	0,64	0,768
		2	770		—5,0	0,65	
		3	775		0	0	
B	60	1	1 180	1 176,7	+3,3	0,28	1,170
		2	1 180		+3,3	0,28	
		3	1 170		—6,7	0,57	
B	80	1	1 570	1 580,0	—10,0	0,64	1,573
		2	1 580		0	0	
		3	1 590		+10,0	0,63	
B	100	1	1 920	1 923,3	—3,3	0,17	1,916
		2	1 930		+6,7	0,35	
		3	1 920		—3,3	0,17	

R = reactiv Viles diluat cu etanol (7:10).
D = sol. ditiocarbamat 2 μg CS_2/cm³.
C = sol. ditiocarbamat 10 μg CS_2/cm³.
B = sol. ditiocarbamat 100 μg CS_2/cm³.

Tabela 2

DETERMINĂRI DE DIETILDITIOCARBAMAT DE SODIU ÎN PREZENȚĂ DE MATERIAL VEGETAL

Nr. determ.	Frunze de viță, g	Adaos, μg CS_2	Extincția citită, $E.10^3 = X$	Extincția medie, X_M	Abaterea absolută, Δ_x	Abaterea relativă, δ_x, %	Extincția proprie, $E_M - E_R$
1	0,4356	—	7	7,3	—0,3	4,29	0
2	0,3815	—	8		+0,7	8,75	
3	0,3362	—	7		—0,3	4,29	
1	0,1670	1	21	21,3	—0,3	1,43	0,014
2	0,2302	1	21		—0,3	1,43	
3	0,2017	1	22		+0,7	3,18	

crește cu *p*H-ul, autorul a încercat soluții-etalon bazice, folosind pentru alcalinizare dimetilamina, care intră în compoziția reactivului Viles și a constatat că într-adevăr un mic adaos de dimetilamină stabilizează soluțiile apoase de dietilditiocarbamat de sodiu pe un interval de minimum două zile, ceea ce este suficient pentru a determina curba de etalonare.

S-au preparat următoarele soluții-etalon:

— *Soluția A*: 148 mg $(C_2H_5)_2NCSSNa.3\,H_2O$, corespunzînd la 50 mg CS_2, se dizolvă în 20—30 cm³ apă distilată fiartă și răcită, care conține 1 cm³ dimetilamină 25% (sol.aq.); soluția este trecută cantitativ în balon cotat de 50 cm³. 1 cm³ soluție A conține 1 mg CS_2 (combinată). Plecînd de la această soluție de rezervă, măsurînd volumele cu biureta și diluînd cu apă distilată (fiartă și răcită) în baloane cotate, se prepară soluțiile-etalon de lucru.

— *Soluția* B: 5 cm³ soluție A se diluează la 50 cm³ (100 μg CS_2/cm³).

— *Soluția* C: 5 cm³ soluție B se diluează la 50 cm³ (10 μg CS_2/cm³).

— *Soluția* D: 2 cm³ soluție B se diluează la 100 cm³ (2 μg CS_2/cm³).

Din soluțiile D, C și B s-au luat cu micropipeta volume corespunzătoare la 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80 și 100 μg sulfură de carbon care au fost introduse în balonul de reacție, procedînd apoi în modul descris. Pentru cantitățile de 1 și 2 μg, s-au efectuat cîte cinci determinări paralele, iar pentru cantitățile de 5—100 μg cîte trei determinări. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1. Ultima coloană cuprinde diferența dintre extincția medie a grupei și extincția 0,007 a reactivului diluat cu etanol în raportul 7:10 (notat cu *R*) și reprezintă extincția proprie a chelatului. Raportînd pe diagramă aceste extincții la cantitățile corespunzătoare de sulfură de carbon, s-a putut trasa cu exactitate curba de etalonare. Prima porțiune, pînă la 10 μg, și porțiunea finală, peste 80 μg, sînt formate din segmente de dreaptă cu coeficienți unghiulari ceva mai mici decît segmentul central.

Eroarea metodei

Pentru a calcula eroarea metodei în condițiile de lucru descrise, s-a folosit îndeosebi lucrarea lui Kaiser și Specker [12] asupra aplicării metodelor statistice în chimia analitică. Luîndu-se ca bază valorile extincțiilor citite la spectrofotometru și considerînd cazul determinărilor grupate, s-a efectuat calculul asupra abaterilor relative față de extincțiile medii ale grupelor. Deviația-standard la determinarea unor cantități de 1—2 μg (CS_2) este de ±5,8%, iar la cantități de 5—100 μg de ±1,2%. Deviația-standard a întregii serii de determinări este de ±3,6%, în valori relative.

Determinări în prezență de material vegetal

S-a căutat să se stabilească dacă prezența țesutului vegetal influențează determinarea ditiocarbamatului prin această metodă. În acest scop s-a introdus în balonul de reacție cîte o frunză de viță de vie, s-a

adăugat 0,50 cm^3 soluție D (1 μg CS_2) și s-a continuat după procedeul indicat. Probele-martor fără adaos de ditiocarbamat nu au produs nici o colorație cu reactivul Viles. Aceste determinări sînt date în tabela 2. Se constată că abaterile relative nu depășesc limitele abaterilor observate la determinările cu soluții-etalon. Rezultă că microdeterminarea ditiocarbamaților poate fi făcută în prezența substratului vegetal pe care se află ca reziduuri, cel puțin în ceea ce privește vița de vie.

Aparatul și procedeul descrise în această comunicare prezintă următoarele avantaje:

— Introducerea curentului de aer prin presiune moderată, cu ajutorul vasului Mariotte, în locul aspirației la vid, permite să se regleze mai ușor și mai precis debitul.

— Curentul de aer care intră în aparat este purificat în prealabil, trecînd prin coloana de cărbune activ.

— Volumul redus al balonului de reacție și suprimarea refrigerentului ascendent permit antrenarea rapidă a sulfurii de carbon formate, ceea ce reduce durata determinării, deoarece durata reacției este mică față de timpul necesar pentru evacuarea cantitativă a gazului din balon. În lipsa refrigerentului, vaporii de apă antrenați se condensează în soluția acetică (din tubul T_1), care își mărește puțin volumul fără nici un inconvenient.

— Tuburile absorbante lungi și înguste asigură reținerea completă a sulfurii de carbon chiar de către un volum redus de reactiv Viles, astfel că soluțiile obținute sînt mai intens colorate.

— Prin utilizarea ca etalon a dietilditiocarbamatului de sodiu, curba de etalonare se determină în aceleași condiții în care se efectuează și analiza probelor, incluzînd toate fazele operației. Exprimînd cantitățile de substanță prin echivalentul lor în sulfură de carbon, curba de etalonare astfel stabilită poate servi pentru determinarea oricărui ditiocarbamat.

— Întrebuințarea dimetilaminei pentru stabilizarea soluției-etalon face posibilă obținerea curbei de etalonare cu mai mare precizie și rapiditate, efectuînd o singură cîntărire și folosind o singură soluție de bază.

Concluzii

Din cele expuse reiese că micile modificări aduse metodei spectrofotometrice Viles-Clarke-Lowen dau posibilitatea să se determine 3—6 μg ditiocarbamat (corespunzînd la 1—2 μg sulfură de carbon) cu o eroare relativă de aproximativ 6%. Cantități de 15—300 μg ditiocarbamat (5—100 μg CS_2) pot fi determinate cu o eroare relativă de aproximativ 1%.

Bibliografie

1. * * * Tolerances for residues of maneb. În: Chem. Abstr. **52**, 1958, p. 8 411.
2. * * * Tolerances for residues of thiram. În: Chem. Abstr. **53**, 1959, p. 12 517.
3. Bighi, C. Microdetermination of dithiocarbamates by gas chromatography. În: Chem. Abstr. **61**, 1964, p. 4 964.
4. Carugno, N. Ricerca e dosaggio nel fump di tabacco di sostanze provenienti dalla decomposizione dell'etilen-bis-ditiocarbamato di zinco. În: Il Tabacco, Roma, **65**, 1961, p. 238—244.
5. Clarke, D. G., Baum, H., Stanley, E. L. și Hester, W. F. Determination of Dithiocarbamates. În: Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 842—1 846.
6. Cullen, T. E. Spectrophotometric determination of dithiocarbamate residues on food crops. În: Anal. Chem. **36**, 1964, p. 221—224.
7. Dickinson, D. Determination of fermate (ferric dimethyldithiocarbamate). În: Chem. Abstr. **40**, 1946, p. 5 523.
8. Dunning, C. L., Keppel, G. E. și Munsey, V. E. Determination of carbon disulfide in fumigated cereal products. În: J. Ass. Off. Agric. Chem. **40**, 1957, p. 168—174.
9. Fischer, W. Analyse von Pflanzenschutzmitteln. IV. Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen. În: Z. Anal. Chem. **137**, 1952, p. 90—98.
10. Hallaway, M. Stability of sodium diethyldithiocarbamate in biochemical experiments. În: Chem. Abstr. **54**, 1960, p. 4 739.
11. Heuermann, R. F. Determination of residue quantities of dialkyldithiocarbamates by amine evolution. În: J. Ass. Off. Agric. Chem. **40**, 1957, p. 264—270.
12. Kaiser, H. și Specker, H. Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. În: Z. Anal. Chem. **149**, 1956, p. 46—66.
13. Lowen, W. K. Determination of dithiocarbamate residues on food crops. În: Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 846—1 850.
14. Lowen, W. K. Analysis of manganese ethylene-bis-dithiocarbamate compositions and residues. În: J. Ass. Off. Agric. Chem. **36**, 1953, p. 484—492.
15. Nangniot, P. Les dérivés de l'acide dithiocarbamique. În: Bull Inst. Agron. Stat. Rech. Gembloux, **28**, 1960, p. 365—388.
16. De Ong, E. R. Chemistry and uses of pesticides. ed. 2, Rein. Publ. Corp., New York, 1956.
17. Pease, H. L. Determination of dithiocarbamate fungicide residues În: J. Ass. Off. Agric. Chem. **40**, 1957, p. 1 113—1 118.
18. Rosenthal, J., Carlsen, R. L. și Stanley, E. L. A study of interferences in the analysis of zinc-ethylene bis-dithiocarbamate. În: J. Ass. Off. Agric. Chem. **36**, 1953, p. 1 170—1 182.
19. Roth, H. și Beck, W. Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramdisulfidgruppe. În: Mikrochimica Acta, Wien, 1957, p. 844—848.
20. Shankaranarayana, M. L. și Patel, C. C. An acid method for the volumetric estimation of water-soluble dithiocarbamates. În: Anal. Chem. **33**, 1961, p. 1 398—1 400.
21. Shankaranarayana, M. L. și Patel, C. C. Jodimetric estimation of water-soluble dithiocarbamates. În: Z. Anal. Chem. **179**, 1961, p. 263—266.
22. Tafuri, G. Identification and Chromatographic determination on paper of ethylenethiuram monosulfide. În: Chem. Abstr. **59**, 1963, p. 2 115.
23. Viles, F. J. Field determinations of carbon disulfide in air. În: Chem. Abstr. **34**, 1940, p. 4 356.

N. Z. Bruja

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FLAVON-7-OXIACETATULUI DE ETIL DIN COMPRIMATELE DE OXIFLAVIL

Sub denumirea de oxiflavil, în terapeutică se foloseşte cel mai de seamă reprezentant al grupei cromoflavonelor, flavon-7-oxiacetatul de etil, dotat cu o puternică acţiune vasodilatatoare şi spasmolitică.

Pentru dozarea acestei substanţe, literatura de specialitate [1] recomandă metoda polarografică, selectivă şi precisă, dar prea laborioasă.

Cercetările efectuate de autor asupra absorbţiei spectrale a flavon-7-oxiacetatului de etil, în domeniul ultraviolet, au dus la elaborarea unei metode de determinare cantitativă a acestei substanţe, care a fost aplicată cu rezultate foarte bune la dozarea principiului activ din comprimatele de oxiflavil, fabricate de industria noastră de medicamente.

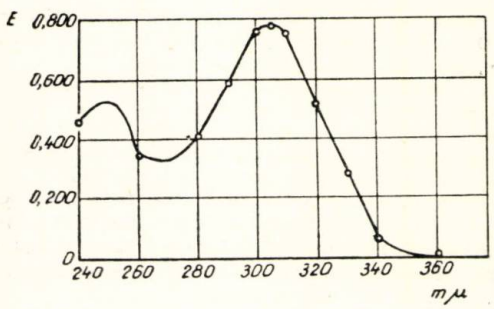


Fig. 1. Curba de absorbţie în UV a flavon-7-oxiacetatului de etil.

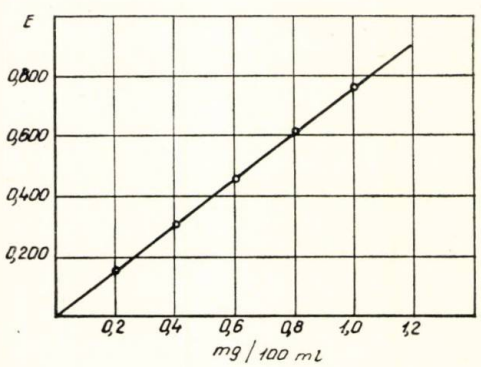


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie.

Partea experimentală

Pentru urmărirea comportării moleculei de flavon-7-oxiacetatului de etil în domeniul lungimilor de undă ale radiaţiilor ultraviolete, cel mai adecvat dizolvant s-a dovedit a fi alcoolul etilic de 95°, pe de o parte pentru că este un foarte bun dizolvant al acestei substanţe — deci poate fi folosit cu rezultate foarte bune la extragerea substanţei din comprimate —, pe de altă parte pentru că prezintă o inerţie chimică totală faţă de substanţa activă.

La stabilirea curbei spectrale de absorbţie, în domeniul de la 240—360 mμ, s-au folosit:

1. Soluţie-standard de flavon-7oxiacetat de etil în concentraţie de 0,001 g la 100 ml.

2. Alcool etilic p.a. de 95°, ca dizolvant şi lichid de compensaţie.

3. Spectrofotometru md. SF 4 A.

4. Cuve de cuarţ cu diametrul optic de 1 cm.

Valorile extincţiilor obţinute pentru fiecare interval de $\lambda = 1$ mμ sînt reprezentate în figura 1.

Aşa cum se poate observa din figură, curba de absorbţie spectrală a acestei substanţe prezintă în domeniul de la 240—360 mμ două maxime de absorbţie, una foarte pronunţată la $\lambda = 305$ mμ, una mai scundă la $\lambda = 250$ mμ şi un minimum la $\lambda = 265$ mμ.

După stabilirea curbei de absorbţie, s-a procedat la verificarea valabilităţii legii Lambert-Beer pentru determinarea spectrofotometrică a flavon-7-oxiacetatului de etil, în domeniul lungimilor de undă indicat mai sus. În acest scop s-au preparat soluţii-standard de diferite concentraţii de substanţă pură, în alcool etilic de 95°, stabilind pentru $\lambda = 305$ mμ valorile extincţiilor în funcţie de concentraţia soluţiei.

Reprezentarea grafică a extincţiilor găsite, în funcţie de concentraţiile alese, este redată în figura 2.

Prelucrarea statistică a rezultatelor s-a făcut prin metoda celor mai mici pătrate [2], (tabela 1).

Deoarece coeficientul de corelaţie (r_{xy}) calculat pentru $\lambda = 305$ mμ este aproximativ 1 (0,9999), rezultă că între concentraţia substanţei din soluţia analizată şi extincţia citită există o corelaţie perfectă. Între aceste două mărimi existînd o strictă relaţie liniară, în domeniul concentraţiilor indicate, legea Lambert-Beer este deci pe deplin respectată.

S-a calculat de asemenea coeficientul de regresie, s-a dedus ecuația liniei de regresie și s-a stabilit precizia determinărilor pentru $\lambda = 305$ mμ.

Determinarea flavon-7-oxiacetatului de etil în comprimate

Determinările s-au efectuat pe comprimate care conțin 0,015 g substanță activă pe comprimat.

Tehnica de lucru

Se cîntăresc 30 comprimate și se calculează greutatea medie a unui comprimat.

Se pulverizează fin 10 comprimate, iar din pulberea obținută se cîntărește la balanța analitică o cantitate echivalentă cu 0,010 g flavon-7-oxiacetat de etil (aprox. 0,08 g).

Cantitatea cîntărită se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml cu 20—25 ml alcool 95°. Se agită timp de 5 min, apoi se completează la semn cu alcool. După sedimentarea pulberii, se filtrează soluția printr-un filtru cantitativ (bandă albastră), iar din filtrat se pipetează exact 5,0 ml, care se aduc într-un balon cotat de 10 ml și se completează la semn cu alcool.

Se citește extincția la $\lambda = 305$ mμ, folosind cuva de cuarț de 1 cm și alcoolul etilic de 95° ca lichid de compensație.

Calcul:

$$\text{Conc. în mg/comp.} = \frac{E_p}{E_e} \cdot \frac{M}{G} \cdot 10,$$

în care:

E_p este extincția probei;
E_e — extincția etalonului;
M — greutatea medie/comp., g;
G — cantitatea de pulbere luată în lucru, g.

Rezultatele obținute din determinările efectuate sînt înscrise în tabela 2.

Excipienții din comprimat nu îngreuiază determinarea principiului activ.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă de dozare spectrofotometrică, în ultraviolet, a flavon-7-oxiacetatului de etil în comprimatele de oxiflavil, folosind ca dizolvant și lichid de compensație alcoolul etilic de 95°.

S-au construit curbe de absorbție spectrală, s-a stabilit $E^{1\%}_{1\text{ cm}}$ la $\lambda = 305$ mμ și s-a dedus valabilitatea legii Lambert-Beer, pe baza prelucrării statistice a rezultatelor experiențelor.

Tehnica stabilită este simplă, ea ducînd la obținerea unor rezultate care se încadrează în limitele de eroare admise de norma internă de preparare a comprimatelor.

Tabela 1

N	X mg%	Y (E la $\lambda = 305$ mm)	$\Sigma x^2 = 2,20$; $\Sigma y^2 = 1,29063$;
1	0,2	0,155	$\frac{(\Sigma x)^2}{N} = 1,80$; $(\Sigma y^2) = 1,05341$;
2	0,4	0,300	$\Sigma xy = 1,6850$;
3	0,6	0,460	$\frac{(\Sigma x)\ (\Sigma y)}{N} = 1,3770$;
4	0,8	0,610	
5	1,0	0,770	Coeficient corelație $(r_{xy}) = 0,9999$
	$\Sigma x = 3,0$; $\bar{x} = 0,6$;	$\Sigma y = 2,295$ $\bar{y} = 0,4590$	Ecuația liniei de regresie: $y = 0,7702\ x - 0,003$

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA FLAVON-7-OXIACETATULUI DE ETIL ÎN COMPRIMATE DE OXIFLAVIL DE 15 mg

Nr. crt.	Cantitatea găsită, mg comp.	Eroarea față de medie
1	14,52	+0,06
2	14,44	—0,02
3	14,48	+0,02
4	14,61	+0,15
5	14,30	—0,16
6	14,49	+0,03
7	14,39	—0,07
8	14,41	—0,05
9	14,47	+0,01
10	14,50	+0,04

$S = \pm 0,003$; $\alpha = 0,95$; $t_\alpha = 2,26$; $M = 14,46$;
$S_M = \pm 0,083$; $A = 14,46 \pm 0,006$

Bibliografie

1. Norma internă nr. 2447—62 M.I.Ch. pt. «oxiflavil» comp.
2. Nalimov, V. V. Aplicarea statisticii matematice la analizele chimice. New York, Pergamon Press, 1963.
3. Crawford, A. În: Anal. Chem., 31, nr. 3, 1959, p. 343—348.

D. Ceauşescu şi Lidia Vlad

O METODĂ RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA METALELOR ALCALINE ÎN APELE NATURALE

Metodele uzuale folosite pentru determinarea globală a metalelor alcaline în apele naturale sînt: determinarea cu hidroxid de bariu după îndepărtarea celorlalţi cationi [1] sau obţinerea prin calcul pe baza diferenţei dintre totalul anionilor şi cationii Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, NH_4^+ determinaţi individual [2]. Individual, sodiul se determină obişnuit ca acetat de zinc, uranil şi sodiu [3, 4], iar potasiul ca hexanitrocobaltiat de sodiu şi potasiu [4, 5].

În cele ce urmează se descrie o metodă de determinare a metalelor alcaline bazată pe separarea celorlalţi cationi cu ajutorul unui cationit, * trecerea în formă de cloruri şi determina rea mercurimetrică a ionului Cl^-.

O metodă bazată pe reţinerea tuturor cationilor pe un cationit puternic acid adus în forma H, urmată de eluarea selectivă cu HCl diluat a sodiului şi potasiului şi determinarea lor ca cloruri, a fost propusă recent de N o z a k i şi M a n a b e [6].

În general, eluarea sodiului şi a potasiului cu soluţii de HCl diluat de diferite concentraţii a fost propusă de o serie de autori [6, 7, 8, 9, 10]. S-a propus utilizarea soluţiilor de HCl cu concentraţii de 0,1—0,7 *n*. Pentru eluarea separată a sodiului se foloseşte o soluţie mai diluată de acid, iar apoi se eluează potasiul cu o soluţie mai concentrată de acid.

Autorii care propun utilizarea unor soluţii de HCl mai diluate critică metodele ce utilizează soluţii mai concentrate de acid pentru eluare, deoarece în acest caz trece în eluat şi o cantitate mică de Mg^{++} [7].

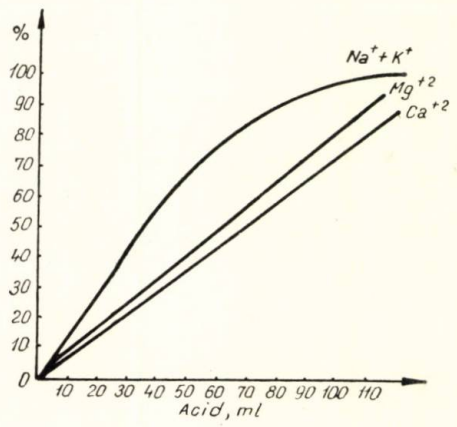


Fig. 1:

0,4 ml NaCl 0,05 *n* + 0,4 ml KCl 0,05 *n* + 0,2 ml $MgCl_2$ 0,05 *n* + 0,2 ml $CaCl_2$ 0,05 *n* aduşi la 10 ml H_2O se eluează cu 110 ml HCl 0,2 *n*.

* Cationitul folosit: Amberlite IR 120.

Este ştiut că în procesul de desorbţie, cu cît agentul de eluare este mai diluat, cu atît eluarea este mai selectivă. Acest procedeu cere însă un mare volum de eluant şi în procedeele exacte sfîrşitul operaţiei de eluare a cationului ce se separă trebuie pus în evidenţă pe o cale oarecare, spre a se opri la timp eluarea. Mai trebuie subliniat că mecanismul desorbţiei şi cinetica eluării sînt în funcţie de raportul dintre cationul ce se eluează şi ceilalţi cationi reţinuţi şi de asemenea de cantitatea totală a cationilor reţinuţi.

Toate acestea fac, în general, ca separarea cationilor prin reţinere peste schimbători de ioni şi eluare selectivă să nu dea rezultate corecte decît pentru amestecuri ce conţin cationii într-o anumită proporţie şi lucrînd în condiţii bine determinate. Prin aceasta procedeul oferă o siguranţă redusă a separării.

În încercările efectuate de autorii lucrării de faţă, chiar utilizînd o soluţie de HCl 0,2 *n*, recomandată pentru eluarea oarecum selectivă a sodiului, pentru potasiu indicîndu-se soluţii mai concentrate de acid 0,5—0,7 *n* [6, 7], s-a constatat că se eluează nu numai Mg^{++}, dar chiar şi Ca^{++} (fig. 1).

Pe această bază, avînd în vedere şi marea varietate în compoziţia cationică a apelor naturale, faţă de alte materiale naturale, cum sînt, de exemplu, mineralele, este de conchis că o separare sigură, bazată exclusiv pe reţinerea cationilor pe schimbători de ioni şi eluarea selectivă cu HCl de concentraţii diferite, nu poate fi realizată.

Reţinerea cantitativă a cationilor pe o coloană de cationit adus în forma H poate fi efectuată în mod sigur, principial, prin utilizarea unei cantităţi corespunzătoare de cationit şi realizînd o trecere lentă a lichidului prin coloană.

Eluarea sigură şi totală a Na^+ şi K^+ poate fi făcută utilizînd o cantitate suficientă de eluant luat cu un mare coefient de siguranţă. Prin acest procedeu se eluează însă şi ceva Mg^{++} şi Ca^{++}. Dacă se foloseşte un acid mai concentrat (0,5—1 *n*), trece şi mai mult Mg^{++} şi Ca^{++}, dar volumul de lichid eluant poate fi redus în mod apreciabil (fig. 2, 3, 4, 5).

Folosirea unui cationit şi eluarea cu HCl fac posibilă eliminarea Fe^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Mn^{++} şi a unei părţi din Ca^{++} şi Mg^{++} şi trecerea metalelor alcaline, a calciului şi a magneziului, ce se eluează împreună cu acestea, în cloruri.

Clorurile formate pot fi determinate uşor volumetric. Metalele alcaline, în mg echivalenţi, se obţin scăzînd din totalul de ioni Cl^- suma ionilor Ca^{++} + + Mg^{++} trecuţi în eluat, ce se determină complexometric.

Metoda descrisă în lucrare se bazează pe acest mod de lucru.

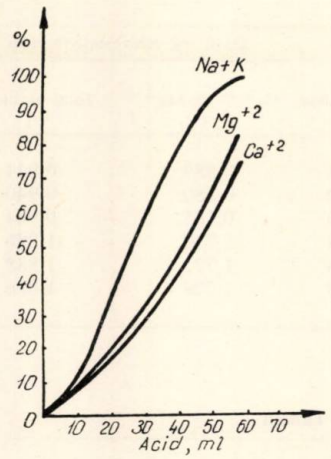


Fig. 2:

0,2 ml NaCl 0,05 *n* + 0,2 ml KCl 0,05 *n* + 0,1 ml $MgCl_2$ 0,05 *n* + 0,1 ml $CaCl_2$ 0,05 *n* aduşi la 10 ml H_2O, se eluează cu 55 ml HCl 0,5 *n*.

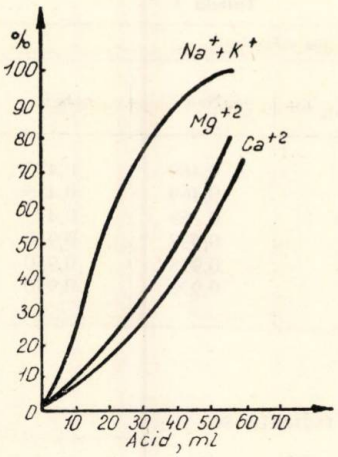


Fig. 3:

0,4 ml NaCl 0,05 *n* + 0,4 ml KCl 0,05 *n* + 0,2 ml $MgCl_2$ 0,05 *n* + 0,2 ml $CaCl_2$ 0,05 *n* aduşi la 10 ml H_2O se eluează cu 60 ml HCl 0,5 *n*.

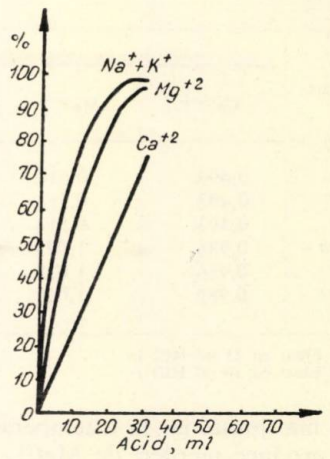


Fig. 4:

0,2 ml NaCl 0,05 *n* + 0,2 ml KCl 0,05 *n* + 0,1 ml $MgCl_2$ 0,05 *n* + 0,1 ml $CaCl_2$ 0,05 *n* aduşi la 10 ml H_2O se eluează cu 25 ml HCl 1 *n*.

În urma unei serii de încercări efectuate s-a reuşit să se stabilească o cale simplă şi rapidă de determinare a tuturor componentelor de dozat — Ca^{++}, Mg^{++}, Cl^- — în aceeaşi probă, unul după celălalt.

Principiul metodei propuse

Se evaporă eluatul pentru eliminarea HCl în exces. Se determină suma $Mg^{++} + Ca^{++}$ complexometric la violet de pirocatechină. Se acidulează. Se leagă complexonul introdus cu $Al_2(SO_4)_3$ în exces. Se adaugă albastru de bromfenol şi difenilcarbazonă şi se titrează clorurile mercurimetric.

Determinarea Ca^{++} şi Mg^{++} se face după metoda uzuală, în mediu tamponat amoniacal avînd $pH = 10$. Deoarece anionul Cl^- deranjează, în locul amestecului $NH_4Cl - NH_3$ se foloseşte $NH_4NO_3 - NH_3$. Ca reactiv se utilizează sarea tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic. Aceasta face posibil ca titrarea să fie condusă în prezenţa unei cantităţi minime de amestec-tampon. Astfel determinarea în continuare a clorurilor nu este afectată. Conţinutul în săruri de amoniu este redus şi *p*H-ul necesar titrării poate fi realizat uşor şi corect.

Acidul etilendiaminotetraacetic utilizat pentru determinarea ionilor Ca^{++} şi Mg^{++} reacţionează cu ionii Hg^{++}, dînd în mediu acid un complex stabil. Din această cauză clorurile nu pot fi determinate mercurimetric direct în continuarea determinării complexometrice a Ca^{++}şi Mg^{++}. După încercările făcute s-a reuşit să se lege EDTA foarte bine şi comod cu $Al_2(SO_4)_3$ în exces, eliminîndu-se complet efectul deranjator.

Negrul de eriocrom T nu poate fi utilizat la determinarea sumei $Ca^{++} + Mg^{++}$, deoarece complexul cu Al^{+++} deranjează virajul difenilcarbazonei. Violetul de pirocatechină [11] s-a dovedit a fi metalindicatorul cel mai potrivit [12]. El dă un viraj foarte bun* de la albastru la violet la titrarea Mg^{++}, apoi un viraj foarte bun în galben la acidularea dinaintea determinării clorurilor şi în sfîrşit trece în albastru după adaosul $Al_2(SO_4)_3$. Această culoare albastră dă cu albastrul de bromfenol, care este galben în mediu acid, o culoare verde. Pe acest fond verde, difenilcarbazona dă un viraj foarte net în violet la titrarea mercurimetrică, poate chiar mai bun decît virajul uzual de la galben la violet. În ceea ce priveşte obţinerea conţinutului în metale alcaline, perspectivele ce se oferă sînt:

I. Determinarea separată a $Na^+ + K^+$ (alţi cationi alcalini nu se află în mod practic în apele naturale obişnuite) pe baza unei analize indirecte: se evaporă soluţia şi se cîntăreşte suma clorurilor, după care, cu valorile avute, se alcătuieşte un sistem de două ecuaţii cu două necunoscute — respectiv concentraţiile Na^+ şi K^+ —, care se rezolvă uşor.

II. Determinarea globală a metalelor alcaline în mg echivalenţi.

Prima cale necesită trecerea peste coloana de schimbător de ioni a unei cantităţi relativ destul de mari de apă de analizat — în cazul apelor puţin saline cîteva sute de mililitri — spre a se realiza pentru cîntărirea finală un reziduu de cloruri de cel puţin 100 mg. Acest lucru nu ar reprezenta un dezavantaj prea mare; încercările făcute, însă, au arătat că la eluare, împreună cu clorurile şi HCl, trece din răşina schimbătoare de ioni o porţiune notabilă de materie organică, care afectează apreciabil reziduul. Distrugerea acestei materii organice nu poate fi făcută comod la o tempera-

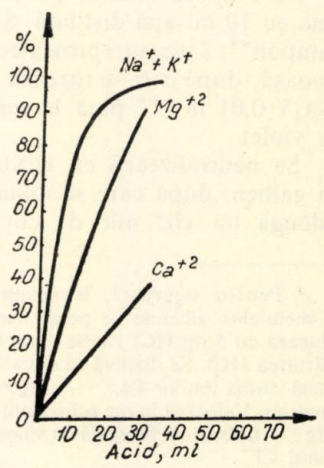


Fig. 5:

0,4 ml NaCl 0,05 *n* + 0,4 ml KCl 0,05 *n* + 0,2 ml $MgCl_2$ 0,05 *n* + 0,2 ml $CaCl_2$ 0,05 *n* aduşi la 10 ml H_2O se eluează cu 30 ml HCl 1 *n*.

* Nu s-a constatat o alterare observabilă a indicatorului în mediul alcalin după cum se menţionează în literatură [11].

Tabela 1

Nr. crt.	Luat mg echivalenți						Găsit mg echivalenți în eluat	
	Ca^{++}	Mg^{++}	Total $Ca^{++} + Mg^{++}$	Na^{+}	K^{+}	Total alcaline	$Ca^{++} + Mg^{++}$	Total alcaline
1*	0,493	0,514	1,007	0,469	0,475	0,944	0,889	0,944
2*	0,493	0,514	1,007	0,469	0,475	0,944	0,880	0,940
3*	0,493	0,514	1,007	0,469	0,475	0,944	0,885	0,944
4**	0,986	1,028	2,014	0,938	0,950	1,888	1,770	1,886
5**	0,986	1,028	2,014	0,938	0,950	1,888	1,772	1,888
6**	0,986	1,028	2,014	0,938	0,950	1,888	1,778	1,886

* Eluat cu 25 ml HCl 1*n*.
** Eluat cu 30 ml HCl 1*n*.

tură mai joasă, iar la o temperatură mai ridicată se pot produce pierderi de $MgCl_2$.

Cea de-a doua cale dă numai suma globală a metalelor alcaline; are însă avantajul că este rapidă, fiind suficient a trece peste coloana de schimb ionic numai cîțiva ml apă de analizat; o cîntărire nu mai este necesară, iar clorurile pot fi determinate satisfăcător mercurimetric, chiar la scară micro. Prezența materiei organice antrenate din rășina schimbătoare de ioni nu deranjează determinarea.

Evident ne-am oprit asupra celei de-a doua căi de lucru. Încercările făcute au dat rezultate foarte bune (tabela 1).

Metoda este mai elegantă, mai simplă și mai rapidă decît metoda normalizată [1].

Odată pus la punct modul de lucru, metoda a fost aplicată la determinarea metalelor alcaline în unele ape naturale, verificarea exactității făcîndu-se prin metoda adaosului (tabela 2).

Tabela 2

Nr. crt.	Proba de apă	Adăugat 0,97 mg echiv/1 Na^{+} + 0,98 mg echiv/1 K^{+}	Găsit metale alcaline, mg echiv/1
1	Timișoara Uzina de apă nr. 1 (apă de adîncime)	—	2,30 2,32
2	Timișoara Uzina de apă nr. 1 (apă de adîncime)	1,950 1,950	4,250 (teoretic 4,250) 4,252 (teoretic 4,270)
3	Timișoara Uzina de apă nr. 2 (apă de suprafață)	—	0,584 0,580
4	Timișoara Uzina de apă nr. 1 (apă de suprafață)	1,950 1,950	2,546 (teoretic 2,534) 2,543 (teoretic 2,530)

Modul de lucru

Se trec 1—10 ml apă de analizat — respectiv un volum care să conțină circa 0,5—2,5 mg echivalenți metale alcaline — peste o coloană ce conține 1,5 ml Amberlite IR 120, adus în forma H cu viteza de 1—2 pic./s. Se spală cu 10 ml apă distilată ce se trece cu viteza de 2 pic./s. Se eluează cu 40 ml HCl 1*n**, trecut cu viteza de 1 pic./s.

Se evaporă eluatul pentru îndepărtarea HCl. Se reia cu 10 ml apă distilată. Se adaugă 0,1 ml soluție-tampon**, 2 picături pirocatechină violet 0,1% soluție apoasă, după care se titrează suma $Ca^{++} + Mg^{++}$ cu Na_4Y 0,01 m *** pînă la virajul din albastru-verzui în violet.

Se neutralizează cu HNO_3 0,1 *n* pînă la virajul în galben, după care se adaugă 0,15 ml în exces; se adaugă un vîrf mic de cuțit $Al_2(SO_4)_3$ solid și se așteaptă pînă pirocatechin-violetul virează în albastru, ceea ce arată că Al^{+++} a legat complexonul.

Se adaugă 4 picături albastru de bromfenol 0,05% soluție alcoolică și 4 picături difenilcarbazonă 1% soluție alcoolică, după care se titrează clorurile cu $Hg(NO_3)_2$ 0,02 *n** pînă la virajul din verde în violet.

Conținutul în mg echivalenți $Na^{+} + K^{+}$ se obține pe baza diferenței: mg echivalenți Cl^{-} — mg echivalenți $Ca^{++} + Mg^{++}$.

Bibliografie

1. * * * STAS 3223—52.
2. Alekin, O. A. Himiceskii analiz vod susi. Ghidrometeoizdat, 1954, p. 154.
3. Barber, H. H. și Kolthoff, I.M.A. Specific Reagent for the Gravimetric Determination of Sodium. În: J. Am. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 1 625; **51**, 1928, p. 3 223.
4. Ceaușescu, D. Lucrările Conferinței naționale a chimiștilor din 16—18 oct. 1958.
5. Mestayer, H. În: L'eau, **36**, 1949, p. 174: Prim. Jurn. Wates Works Assoc. **43**, nr. 4, 1951, p. 52.
6. Nozaki, T. și Manabe, K. În: Bunseki Kagaku **9**, 1960, p. 316; Chem. Abstr., 1961, 17 366 *g*.
7. Reichen, L. E. În: Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1 948.
8. Benkenkamp, J. și Rieman, W. III, Analyt. Chem., **22**, 1950, p. 582.
9. Mazza, L. Sardo, Franche, R. și Dadone, A. În: Gazz. Chim. Ital., **95**, 1965, p. 610—614; Z. Anal. Chem., **219**, 1966, p. 191.
10. Korskov, V. L., Kuznețov, I. A. și Pancekov, G. M. În: J. Anal. Him., XIV, nr. 4, 1959, p. 417.
11. Malat, M., Suk, V. și Jenickova, A. În: Colect. Czechoslov. Chem. Commun, **19**, 1954, p. 1 056.
12. Ceaușescu, D. și Vlad, L. Analiza rapidă a unui amestec de cloruri de calciu, magneziu, sodiu și potasiu pe baza determinării succesive a mai multor componenți în aceeași probă. Sub tipar.

* Pentru siguranță, la nevoie, controlul eluării complete a metalelor alcaline se poate face în felul următor: se mai eluează cu 5 ml HCl 1*n*. Se evaporă eluatul la sec pentru îndepărtarea HCl. Se dizolvă în circa 10 ml apă distilată. Se determină suma ionilor $Ca^{++} + Mg^{++}$ și ionul Cl^{-} ca la mersul analizei. Valoarea în mg echivalenți găsită pentru suma $Ca^{++} + Mg^{++}$ trebuie să fie egală cu valoarea în mg echivalenți pentru ionul Cl^{-}.

** 4 g NH_4NO_3 + 17,5 ml NH_3 25% se aduc la 1 000 ml soluție.

*** La 200 ml soluție 0,05000 *m* complexon III se adaugă 200 ml hidroxid de sodiu 0,1000 *m* și apoi se completează cu apă distilată la 1 000 ml.

* 2,16 g oxid mercuric se dizolvă în 1,8—2,0 ml acid azotic concentrat ($d = 1,4$), apoi se completează cu apă distilată la 1 000 ml. Factorul se stabilește cu ajutorul unei soluții de clorură de sodiu de concentrație cunoscută.

Decontaminarea suprafețelor și obiectelor contaminate cu substanțe radioactive.

IV. Partea experimentală. Folosirea agenților de spălare indigeni în decontaminarea materialelor textile [3]

I. Pihuleac

Decontaminarea echipamentului de protecție sau chiar a unor articole de îmbrăcăminte obișnuite, contaminate radioactiv în urma lucrului incorect cu radioizotopi sau a unui accident etc., este necesară deoarece acestea pot constitui o sursă de contaminare radioactivă pentru persoanele ce le folosesc în continuare.

În această lucrare se prezintă rețeta unei soluții care decontaminează prin spălare orice fel de material textil sau material de protecție contaminat radioactiv.

Efectuarea unor experimentări anterioare de decontaminare, cu soluții cuprinzînd diferiți agenți complexanți și detergenți, a unor probe de bumbac contaminate cu ^{131}J, ^{131}Ba, ^{32}P, ^{141}Ce și ^{59}Fe [3] a dus la următoarele concluzii:

— Rezultatele cele mai bune au fost obținute prin spălarea probelor de bumbac contaminate cu soluții conținînd, în amestec, un detergent și un agent complexant, concentrațiile optime ale acestora fiind de 0,2% (detergent) și respectiv 0,3% (agent complexant).

— Cea mai bună comportare au avut-o soluțiile agenților complexanți HMF* sau EDTA** în amestec cu detergenții: Dero-40, Penetrol și Alba Super (cu excepția EDTA, toți acești compuși sînt indigeni).

— Decontaminarea țesăturilor de bumbac se realizează, la un nivel maxim, după trei cicluri de spălare-clătire (timp de 5 min pentru fiecare operație de spălare sau clătire). Un număr mai mare de asemenea cicluri nu determină o creștere a factorului de decontaminare care să justifice consumul ridicat de agenți de spălare.

— Timpul optim de spălare a probelor contaminate cu soluția de detergent și agent complexant este de 5 min.

* Hexametafosfat de sodiu.
** Etilendiaminotetraacetat de sodiu.

Partea experimentală

S-a propus să se găsească, prin încercări practice, rețeta unei soluții care să decontamineze în bune condiții, prin spălare, orice fel de echipament de bumbac, lînă, postav, pînză cauciucată (echipament de protecție pentru persoanele ce lucrează cu surse radioactive deschise, în laboratoare sau industrie, sau chiar articole obișnuite de îmbrăcăminte — pentru eventualitatea contaminărilor accidentale).

În urma indicațiilor din literatură, a concluziilor desprinse din experimentările anterioare făcute cu probe de bumbac [3] și avînd mai ales în vedere agenții de spălare indigeni, s-a efectuat o serie de experiențe de decontaminare a diferitelor materiale textile cu următoarele șase soluții:

1) 0,3% HMF + 0,2% Dero-40
2) 0,3% EDTA + 0,2% Dero-40
3) 0,3% HMF + 0,2% Penetrol
4) 0,3% EDTA + 0,2% Penetrol
5) 0,3% HMF + 1% Alba Super* (produs comercial corespunzînd la 0,2% produs activ).
6) 0,3% EDTA + 1% Alba Super.

Aceste soluții conțin un agent complexant și un detergent, în proporțiile recomandate de literatură pentru decontaminarea materialelor textile [1], confirmate ca optime și în experimentările anterioare efectuate pe bumbac [3].

Agentul complexant ales de la început a fost HMF. El este corespondentul indigen al produsului străin «Calgon», recomandat de literatură drept un agent complexant care s-a dovedit a fi foarte eficient în decontaminarea țesăturilor [1]. S-a experimentat totuși, în paralel, și agentul complexant EDTA — produs

* Deoarece detergentul Alba Super are un conținut mai mare de substanță activă decît Alba Lux, s-a lucrat cu el, indiferent de natura materialului supus decontaminării. Eventualitatea că probele de postav și-ar putea schimba nuanța prin spălare cu Alba Super (în loc de Alba Lux) nu prezintă interes.

străin cu o mare capacitate de complexare — pentru a avea un termen de comparație. Alți agenți complexanți, ca: acetatul de sodiu, gluconatul de sodiu, citratul de sodiu, citratul de amoniu etc., s-au dovedit a fi mai puțin eficienți în încercările anterioare efectuate pe bumbac [3]. Deoarece nici literatura nu îi prezintă ca avînd rezultate bune în decontaminarea țesăturilor, nu au mai fost experimentați.

Detergenții folosiți sînt indigeni, avînd bune proprietăți de spălare, comparabile cu ale celor mai reușiți detergenți străini.

În cursul experimentărilor cu aceste șase soluții, s-a urmărit variația eficienței decontaminării realizate în funcție de factorii următori:

— natura materialului textil contaminat;
— murdărirea materialului;
— natura izotopului radioactiv contaminant;
— numărul de cicluri spălare-clătire;
— componența soluției de decontaminare;
— temperatura de spălare.

Acțiunea acestor factori asupra procesului de decontaminare a fost studiată în decursul următoarelor serii de experimentări (vezi diagramele din figurile 1—5):

1. Decontaminarea probelor de bumbac etalon murdărit*, contaminate cu soluții de diferiți radioizotopi (decontaminarea probelor de bumbac curat a fost experimentată anterior [3]).

2. Decontaminarea probelor de postav etalon murdărit*, contaminate cu soluții de diferiți radioizotopi.

3. Decontaminarea probelor de postav curat**, contaminate cu soluții de diferiți radioizotopi.

4. Decontaminarea probelor de pînză cauciucată contaminate cu soluții de diferiți radioizotopi.

5. Decontaminarea la cald, cu o soluție de HMF 0,3%, Alba Super 1% și gluconat de sodiu 0,3%, a unor probe de diferite materiale contaminate cu amestec de radioizotopi.

Experimentările au fost efectuate cu următorii radioizotopi sub formă de soluții apoase: ^{131}J ca NaJ; ^{131}Ba ca $BaCl_2$; ^{32}P ca Na_2HPO_4; ^{141}Ce ca $Ce_2(SO_4)_3$; ^{59}Fe ca $FeCl_3$; un amestec de radioizotopi cuprinzînd ^{60}Co, ^{45}Ca, ^{131}J, ^{32}P și ^{65}Zn, în soluție acidă de $Co(NO_3)_2$, $CaCl_2$, NaJ, Na_2HPO_4 și $ZnCl_2$, numit prescurtat în continuare «amestec de radioizotopi». (*RI*).

S-au ales acești radioizotopi deoarece ei sînt printre cei mai utilizați sau se aseamănă din punct de vedere chimic cu cei mai utilizați radioizotopi din laboratoare sau industrie. S-a lucrat cu compușii solubili în apă ai tuturor acestor radioizotopi în ideea că sub această formă sînt mai greu de îndepărtat de pe fibră. (Sub formă solubilă radioizotopii pătrund mai profund în fibră, procesele de fixare producîndu-se mai intens. De asemenea, deoarece majoritatea acestor soluții de radioizotopi au un caracter acid slab, ele atacă într-o oarecare măsură fibra, înlesnind astfel și pe această cale pătrunderea și fixarea radioizotopilor și mărind contaminarea.)

Pentru contaminări și decontaminări au fost folosite următoarele materiale: bumbac curat și bumbac murdar; postav (50% lînă și 50% bumbac) curat și murdar; pînză cauciucată.

Nu a fost experimentată decontaminarea țesăturilor din fibre sintetice, deoarece literatura precizează că acestea se decontaminează foarte ușor în comparație cu alte fibre (bumbac de exemplu), lucru explicabil datorită structurii lor.

Modul de lucru

Probele de materiale textile alese pentru experimentări au fost tăiate sub forma unor eșantioane circulare cu raza de 4 cm.

Ele au fost contaminate cu soluții de radioizotopi în cantități astfel alese, încît viteza de numărare* pe fiecare probă să fie cuprinsă între 2 500 și 5 000 de pulsuri pe minut. Această valoare a contaminării inițiale a fost astfel aleasă, încît erorile de măsurare să nu depășească 1%. Nu s-a lucrat cu activități mai mari, deoarece:

1. Literatura [1] precizează că factorul de decontaminare (FD)** crește prin mărirea contaminării inițiale a probelor; s-a căutat deci să se lucreze în condiții cît mai defavorabile, cînd se obțin valori mai mici ale FD.

2. Contoarele folosite au o durată de funcționare limitată de numărul de pulsuri înregistrate, fapt pentru care este indicat a se lucra cu viteze de numărare mici.

După măsurarea vitezei de numărare inițiale, probele au fost spălate sub agitare, timp de 5 min, cu soluții de decontaminare, într-un pahar Berzelius. După spălare, probele au fost clătite cu apă timp de 5 min, în aceleași condiții ca și în cazul spălării, și apoi uscate la o lampă de radiații infraroșii.

S-a determinat pe urmă din nou viteza de numărare a probelor, calculîndu-se factorul de decontaminare (FD), care exprimă concret plenitudinea decontaminării.

Măsurătorile au fost efectuate cu un contor cu fereastră VAZ-320, conectat la un numărător de particule.

---

* Prin imersare într-o soluție-etalon de murdărire conform STAS 6452—62.

** Prin postav curat se înțeleg probele care nu au fost imersate în soluția-etalon de murdărire.

* Viteza de numărare R a unei probe oarecare contaminate radioactiv este o mărime care reprezintă numărul de pulsuri recepționate în unitatea de timp de aparatul de măsură (și anume detectorul de radiații conexat cu un numărător electronic). Se exprimă de obicei în pulsuri pe minut. Ca valoare numerică, viteza de numărare raportată la 1 cm^2 de probă este inferioară gradului real de contaminare a probei (exprimat în dezintr./min. cm^2), fiind însă riguros proporțională cu acesta:

— R (puls/min) = KX-gradul de contaminare real al probei radioactive (dezintr./min.cm^2).

— K este o constantă totdeauna subunitară care depinde de: suprafața probei, poziția ei față de detectorul de radiații, factorul schemei de dezintegrare a izotopului radioactiv respectiv cu care a fost contaminată proba.

Deoarece, spre deosebire de gradul real de contaminare, viteza de numărare poate fi determinată precis, este mult mai indicat din punct de vedere experimental să se urmărească variațiile gradului real de contaminare, măsurîndu-se vitezele de numărare corespunzătoare.

** Factorul de decontaminare

$$(FD)\% = \frac{R_{\text{inițială}} - R_{\text{finală}}}{R_{\text{inițială}} - R_{\text{fond cosmic}}}$$

R — viteza de numărare (puls/min).

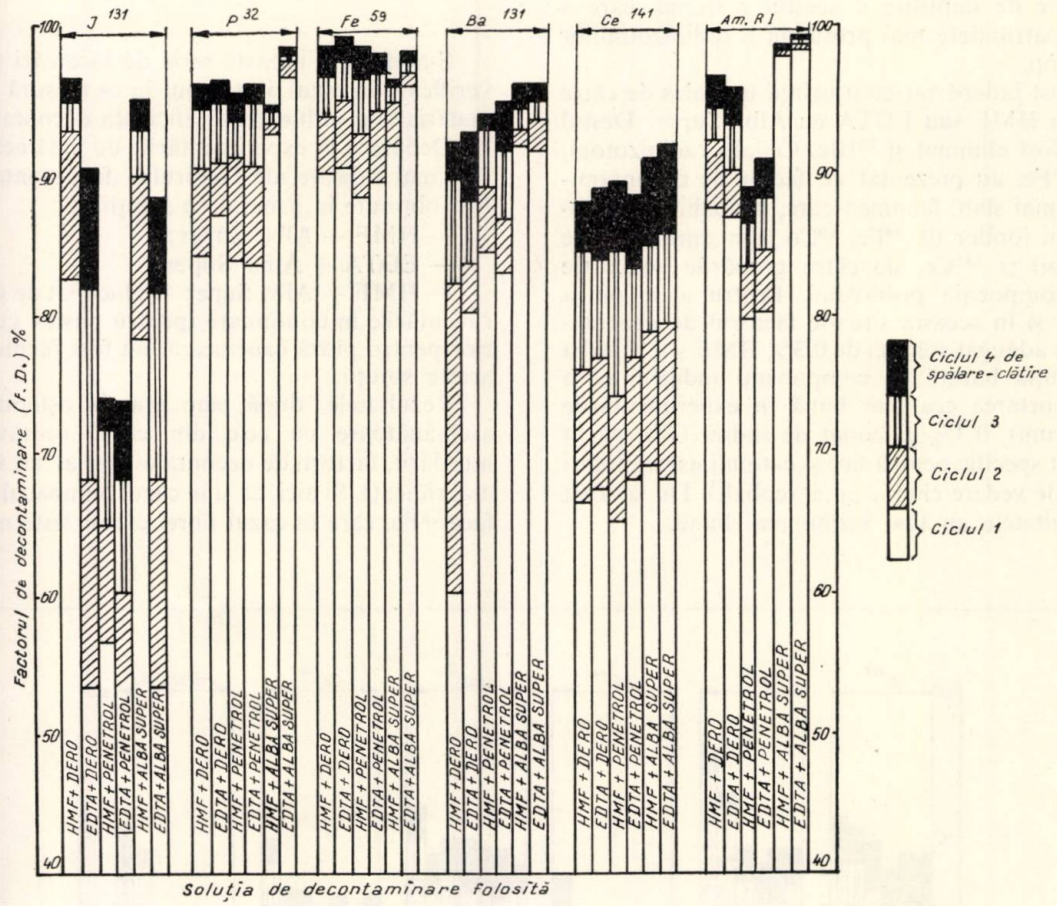


Fig. 1. Decontaminarea prin cicluri de spălare-clătire cu soluții de diferiți agenți de spălare a probelor de bumbac-etalon murdărit contaminate cu diverși radioizotopi.

Acest mod de lucru, bazat pe cicluri de spălare-clătire repetate (de obicei în număr de patru), ca și geometria măsurătorilor, a fost respectat în toate lucrările efectuate.

Decontaminarea țesăturilor de bumbac-etalon murdărit (fig. 1)

S-a efectuat această serie de experimentări în care s-a urmărit modul de decontaminare a unor probe de țesătură de bumbac, deoarece de obicei halatele de laborator sînt confecționate din acest material. Deoarece s-a considerat că cel mai frecvent se pune problema decontaminării halatelor purtate, s-a lucrat cu probe de bumbac murdar (experimentarea decontaminării țesăturilor de bumbac curate a fost făcută în cadrul unor încercări anterioare [3]). Murdărirea-etalon a probelor de bumbac a fost realizată prin imersarea lor sub agitare timp de 5 min într-o soluție STAS 6452-62 (1 l de tetraclorură de carbon în care s-au introdus 1 g de grafit fin divizat și 8 g de ulei de parafină).

Din figura 1 se poate vedea că cea mai bună comportare au avut-o soluțiile de HMF + Alba Super și EDTA + Alba Super. Ele au îndepărtat, în patru cicluri de spălare-clătire, mai ales în cazul ^{32}P, ^{59}Fe, ^{131}Ba și a amestecului de *RI*, aproape întreaga cantitate de radioizotopi contaminanți, realizîndu-se un factor de decontaminare de aproape 100%. Comparativ cu experimentările anterioare [3], efectuate pe bumbac curat cu ^{131}Ba, ^{32}P, ^{59}Fe și ^{141}Ce, decontaminarea bumbacului murdar s-a produs asemănător, valorile factorilor de decontaminare respectivi fiind întrucîtva mai mici. Excepție face ^{59}Fe, care este îndepărtat mai ușor de pe bumbacul-etalon murdărit, decît de pe cel curat.

Decontaminarea probelor din postav murdar (fig. 2)

S-a experimentat decontaminarea postavului, deoarece o parte din echipamentul de protecție din industria chimică este confecționat din acest material (salopete etc.).

De asemenea, postavul, avînd lînă în compoziția sa, a dat o imagine și asupra modului de decontaminare a materialelor din lînă (articole de îmbrăcăminte etc.). Postavul, fiind mai gros și mai împîslit, se va decontamina mai greu — deci se poate anticipa că factorii de decontaminare, în cazul lînii, vor avea valori mai ridicate.

În general, la postav, FD realizați au fost mai scăzuți comparativ cu cei obținuți în cazul deconta-

minării probelor de bumbac, lucru explicabil prin gradul mare de împîslire a acestui material, care a înlesnit o pătrundere mai profundă a radioizotopilor contaminanți.

^{32}P a fost îndepărtat cu ușurință mai ales de către soluțiile de HMF sau EDTA cu Alba Super. Destul de bine a fost eliminat și ^{131}Ba. Ceilalți radioizotopi, mai ales ^{59}Fe, au prezentat un factor de decontaminare mult mai slab, fenomen care, probabil, se datorează fixării ionilor de ^{59}Fe, ^{60}Co (din amestecul de radioizotopi) și ^{141}Ce, de către grupările acide ale lînii din compoziția postavului. Pentru a se putea îmbunătăți și în această situație factorul de decontaminare, s-a adăugat soluției de 0,3% HMF și 1% Alba Super (soluția bazată pe componenți indigeni ce a avut comportarea cea mai bună în experimentările de pînă acum), 0,3% gluconat de sodiu (GS), agent complexant specific pentru fier și cationii asemănători din punct de vedere chimic cu el (cobalt). După acest adaos rezultatele au fost vizibil mai bune.

Decontaminarea probelor de postav curat (fig. 3)

S-a efectuat această serie de încercări pentru a se verifica și în cazul postavului în ce măsură murdărirea materialului influențează eficiența decontaminării lui.

Deoarece în experimentările de pînă acum valorile cele mai ridicate ale factorului de decontaminare au fost obținute în general cu soluțiile:

— HMF + Alba Super;

— EDTA + Alba Super;

— HMF + Alba Super + gluconat de sodiu, experimentările în continuare (pentru postav curat și ulterior pentru pînză cauciucată) au fost făcute numai cu aceste soluții.

Rezultatele, după cum era de așteptat, au fost asemănătoare cu cele din cazul postavului-etalon murdărit, factorii de decontaminare avînd valori puțin mai ridicate. Și aici, ca și în cazul bumbacului, excepție face ^{59}Fe, care în cazul fibrei curate este mai greu de

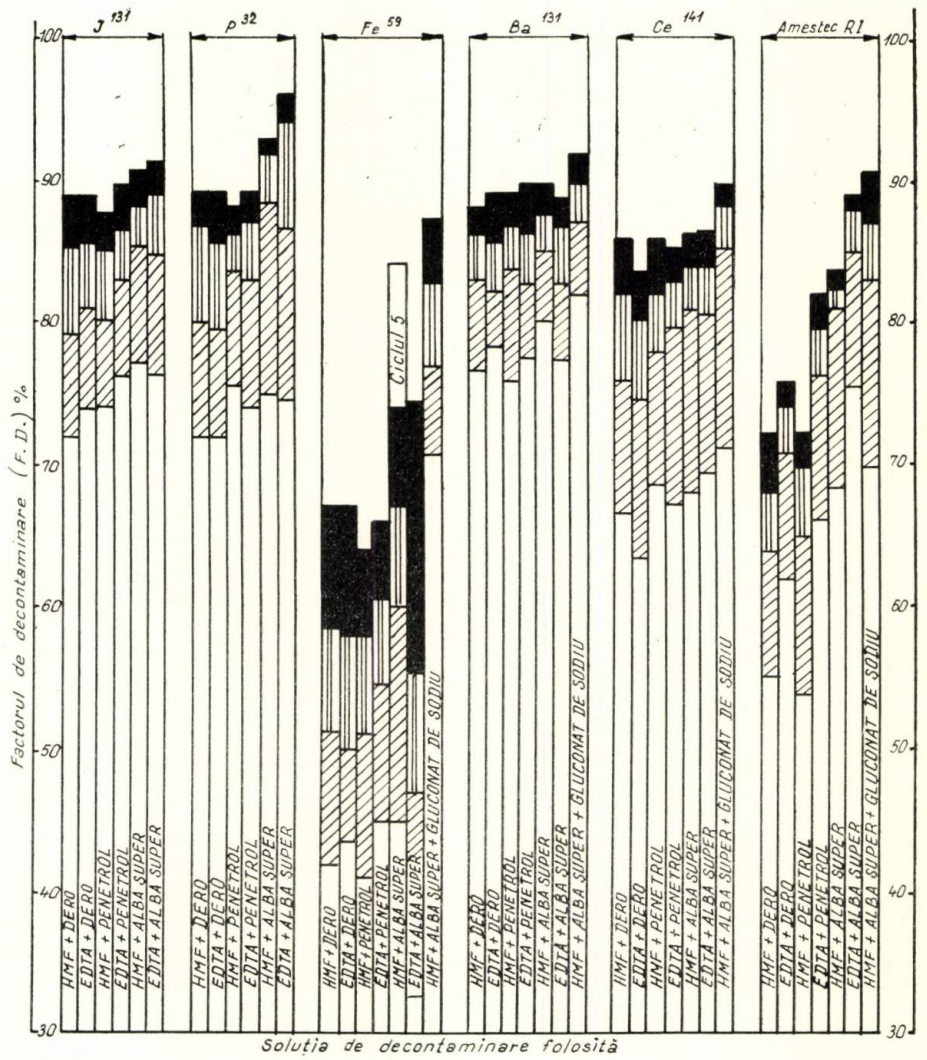


Fig. 2. Decontaminarea prin cicluri de spălare-clătire cu soluții de diferiți agenți de spălare a probelor de postav-etalon murdărit contaminate cu diverși radioizotopi.

îndepărtat decît în situaţia în care materialul a fost în prealabil etalon murdărit. Nu s-a reuşit să se găsească o explicaţie satisfăcătoare a acestui fenomen.

Decontaminarea probelor din pînză cauciucată (fig. 4)

Deoarece se confecţionează în mod curent echipament de protecţie din pînză cauciucată (şorţuri etc.), s-a încercat acţiunea decontaminantă a soluţiilor experimentate pînă acum şi asupra acestei categorii de material. Rezultatele au fost, conform aşteptărilor, mai bune decît încercările de pînă acum, deoarece permeabilitatea pînzei cauciucate faţă de soluţiile apoase de radioizotopi este redusă. După cum reiese din diagramă, se poate obţine o bună decontaminare efectuîndu-se numai două sau chiar numai un singur ciclu de spălare-clătire.

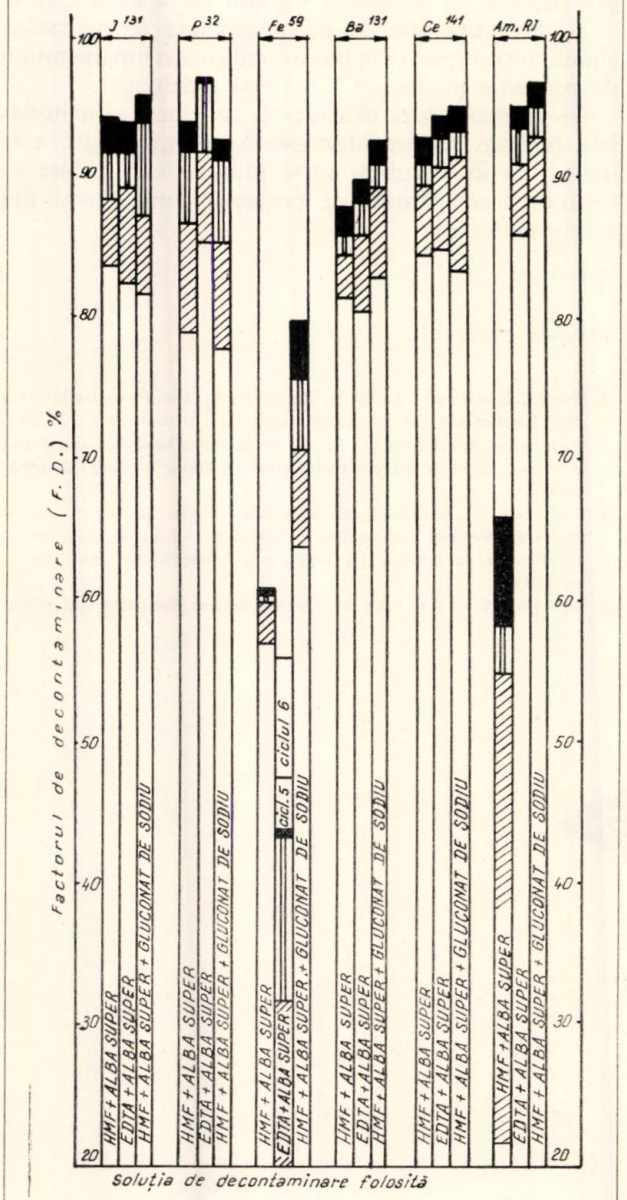


Fig. 3. Decontaminarea prin cicluri de spălare-clătire cu soluţii de diferiţi agenţi de spălare a probelor de postav curat contaminate cu diverşi radioizotopi.

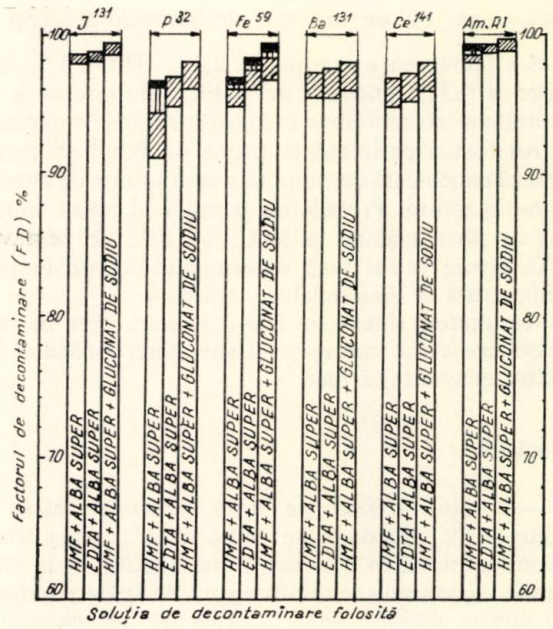


Fig. 4. Decontaminarea prin cicluri de spălare-clătire cu soluţii de diferiţi agenţi de spălare a probelor de pînză cauciucată contaminate cu diverşi radioizotopi.

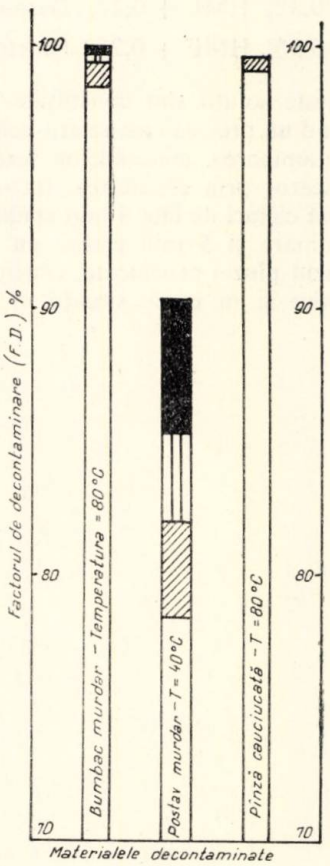


Fig. 5. Decontaminarea la cald prin cicluri de spălare-clătire cu o soluţie de HMF 0,3%, Alba Super 1% şi gluconat de sodiu 0,3% a unor probe de diferite materiale contaminate cu amestec de radioizotopi.

Decontaminarea la cald a unor probe de echipament contaminate cu un amestec de radioizotopi (fig. 5)

S-a lucrat cu o soluție de 0,3% HMF, 1% Alba Super și 0,3% gluconat de sodiu, soluție care a dat rezultatele cele mai bune în experimentările anterioare.

Au fost experimentate probe de bumbac, postav și pînză cauciucată contaminate cu o soluție de amestec de radioizotopi. Probele de bumbac și pînză cauciucată au fost spălate la 80°C, iar cele de postav la 40°C, aceste valori fiind determinate de rezistența la temperatură a materialelor respective.

Rezultatele sînt — nu într-o măsură prea mare — superioare celor corespunzătoare determinărilor respective efectuate la rece.

Concluzii

— Soluția apoasă de 0,3% hexametafosfat de sodiu, 0,3% gluconat de sodiu și 1% Alba Super decontaminează în cele mai bune condiții — în comparație cu soluțiile celorlalți agenți de spălare indigeni sau străini folosiți uzual — orice fel de echipament de protecție (din bumbac, postav, pînză cauciucată etc.), contaminat cu radioizotopi folosiți frecvent în laborator sau industrie.

De asemenea rezultate bune în decontaminarea materialelor textile se obțin și cu soluțiile:

— 0,3% HMF + 0,2% Dero-40;
— 0,3% HMF + 0,2% Penetrol.

Toate aceste soluții sînt constituite din compuși indigeni, avînd un preț de cost relativ scăzut.

— Decontaminarea materialelor textile se realizează satisfăcător prin efectuarea, într-o mașină de spălat, a două cicluri de cîte 5 min spălare cu soluție de decontaminare și 5 min clătire cu apă. Uneori (cum este cazul pînzei cauciucate, cauciucului, materialelor plastice și în unele situații al bumbacului) este suficient să se efectueze un singur ciclu de spălare-clătire.

— Este preferabil ca spălările să se efectueze la cald, și anume la 80°C pentru materialele din bumbac (halate de laborator etc.) și pînză cauciucată (șorțuri de laborator etc.) și la 40°C pentru materialele din lînă sau postav (salopete etc.). Aceasta mai ales pentru o bună curățare a materialelor respective, ceea ce condiționează nemijlocit decontaminarea lor.

— În cazul cînd, totuși, datorită unei contaminări foarte puternice a materialelor, în două cicluri de spălare (5 min) și clătire (5 min) nu se realizează o decontaminare sub limitele permise, se va trece la un al treilea ciclu de decontaminare. Plenitudinea decontaminării, respectiv reducerea contaminării sub normele admise, va putea fi controlată practic cu ajutorul unui radiometru Dosiport-IFA, de producție indigenă. Aparatul va decide, de la caz la caz, dacă este nevoie de repetarea ciclului de spălare-clătire.

— Prin operația de decontaminare se realizează simultan și o spălare în bune condiții a echipamentului de protecție purtat un timp mai îndelungat.

— Întrucît pînza cauciucată, cauciucul și materialele plastice se decontaminează cel mai ușor, este indicat ca în lucrul cu surse radioactive deschise să fie folosit echipament de protecție confecționat din aceste materiale.

Bibliografie

1. Reiff, F. Schuster, K. și Heinen, H., Die Dekontaminierung von Geweben mit Polyphosphatlösungen. În: Atompraxis nr. 2, 1963.
2. Talbois, A. și Sprat, E. An evolution of lundering agents and techniques, used in the decontamination of cotton clothing, London, 1954.
3. Licareț, C., Șerban, D. și Vlad, T. Decontaminarea suprafețelor și obiectelor contaminate cu substanțe radioactive. Echipament de protecție de bumbac III Partea experimentală. În: Revi. Chim. nr. 11,1964.
4. Gașpar, E. și Șerban, D. Decontaminarea, București, IDT, 1960.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

UN SEPARATOR LAMELAR DE CONSTRUCŢIE SIMPLĂ şi de mare eficacitate, care permite purificarea gazelor reziduale din industrie în condiţii avantajoase din punct de vedere economic, prin reţinerea tuturor particulelor solide sau lichide s-a pus la punct în R. F. Germană. Experienţele făcute cu acest separator au permis recuperarea în cursul unui an a 340 t acid sulfuric concentrat din gazele de evacuare ale unei uzine de acid sulfuric. Prin mijloacele uzual folosite pînă acum, în asemenea condiţii nu se pot recupera decît 80 t anual.

CROMATOFUGAREA — o combinaţie dintre cromatografie şi centrifugare — constituie un nou procedeu de sinteză pus la punct în U.R.S.S., care va deschide largi perspective cromatografiei cu ajutorul schimbătorilor de ioni.
Sintezele ce decurg în coloanele cromatografice necesită un timp îndelungat pentru trecerea soluţiilor prin stratul de schimbători de ioni şi pentru regenerarea acestora, care poate fi redus considerabil prin utilizarea unei coloane ce se roteşte în jurul axului, întocmai ca o centrifugă. Cromatofugarea a fost utilizată cu succes la sinteza iodurii, bromurii şi hidroxidului de tetraetilamoniu într-o coloană cilindrică, cu o turaţie de 800 rot/min, în care reactanţii au fost introduşi printr-un distribuitor montat în axul cilindrului, iar produsele rezultate din reacţie au fost colectate prin peretele perforat al cilindrului.

PROCEDEUL DE FABRICARE A ACIDULUI ACRILIC pornind de la formaldehidă şi acid acetic, pus la punct în S.U.A. în fază de laborator, apare interesant din punctul de vedere al perspectivelor de industrializare, datorită faptului că porneşte de la două materii prime de provenienţă petrochimică, care se oferă în cantităţi mari. Procesul constă din condensarea formaldehidei cu acid acetic şi deshidratarea intermediarului rezultat şi decurge la temperatura de 308°C în prezenţa unui catalizator de alumosilicat de calciu, cu un randament de 48% faţă de formaldehidă. La temperaturi mai joase randamentele sînt mai mari, dar gradul de conversie este mai mic, în timp ce la temperaturi mai mari gradul de conversie şi randamentele sînt mai mici. La un raport molar de 8:1 acid acetic: formaldehidă, randamentul faţă de formadehidă este de 90%, iar gradul de conversie de 70% la o trecere. Se foloseşte o soluţie de 37% formaldehidă stabilizată cu metanol, cu care se obţin randamente mai bune decît cu formaldehida gaz. În prezent procedeul propus nu poate concura actualul procedeu ce porneşte de la propilenă. El prezintă totuşi un interes în perspectivă şi pentru unii acizi superiori ca acidul propionic, izovaleric, caprilic şi lauric. Pentru obţinerea acidului metacrilic direct, fără să se recurgă la acid cianhidric, se porneşte de la formaldehidă şi acid propionic.

PENTRU FABRICAREA BIOXIDULUI DE TITAN din tetraclorură de titan şi oxigen, s-a experimentat folosirea unui jet de plasmă în care un gaz inert este încălzit la temperaturi cuprinse între 3 000 şi 12 000°C. În cazul folosirii unui singur jet de plasmă, gazul inert este amestecat în prealabil cu oxigenul înainte de a fi supus încălzirii, în timp ce în cazul folosirii a două jeturi de plasmă, într-unul din ele se introduce oxigenul, iar în celălalt tetraclorura de titan. Temperatura la care decurge reacţia de oxidare este de 800—3 000°C, durata de contact al reactanţilor în jetul de gaze fiind de 0,001 s.

ÎN FABRICAREA MELAMINEI s-au realizat noi progrese. Nu au trecut decît cîteva luni de la publicarea detaliilor procedeului OSW, care, în loc să pornească de la cianamidă de calciu, porneşte de la uree, pe care o trece în acid cianic, iar acesta mai departe în melamină, şi Chemico a anunţat un nou procedeu asemănător şi tot atît de avantajos. După aprecierile firmei, noul procedeu necesită investiţii mai reduse (circa 5 mil. dolari pentru o capacitate de 10 000 t/an pentru instalaţia propriu-zisă) şi permite realizarea unui preţ de cost mai redus. Procedeul constă din vaporizarea ureei într-un vaporizator la temperatură moderată şi la presiunea de 2 at. Amoniacul gazos rezultat din descompunerea ureei în faza următoare este introdus în vaporizator, pentru a antrena vaporii de uree. Curentul de gaze este introdus într-un convertizor, în care, în prezenţă de catalizatori, are loc formarea melaminei. Melamina rezultată sub formă de gaz este condensată într-un curent de apă. Suspensia apoasă de melamină separată de gazele reziduale este centrifugată, iar melamina separată, spălată şi uscată. Gazele ce părăsesc separatoarele de melamină sînt introduse într-un absorber în care are loc formarea de carbamat ce se trimite la instalaţia de uree, iar excesul de amoniac rezultat se foloseşte la vaporizarea ureei. Procedeul descris este asemănător cu procedeul OSW.

PROCEDEUL DE OSMOZĂ INVERSĂ a început să prezinte din ce în ce mai mult interes aplicativ la desalinarea apei de mare, ca urmare a punerii la punct a unei metode convenabile de preparare a unor membrane semipermeabile. Principalul avantaj al acestei metode constă în faptul că, în comparaţie cu metodele de distilare, necesită un consum de energie redus la jumătate.

ULTRASUNETELE au început să fie utilizate experimental în Canada în instalaţiile de flotaţie a minereurilor, înlocuind actualele dispozitive de amestecare, costisitoare şi relativ greu de întreţinut. Noile tipuri de celule de flotaţie sînt simple şi uşor de întreţinut. Minereul destinat flotării împreună cu agentul de flotare sînt pompate printr-un generator de ultrasunete, aşezat la partea inferioară a celulei în care, sub acţiunea vibraţiei, procesul decurge fără să mai fie necesar vreun dispozitiv în mişcare. Se preconizează extinderea acestui procedeu şi în alte ramuri ale industriei chimice.

PENTRU RECUPERAREA BIOXIDULUI DE SULF REZIDUAL, în Anglia s-a propus spălarea gazelor cu o soluţie de amoniac, cu formarea de sulfit şi bisulfit de amoniu, precum şi de sulfat de amoniu. Prin această soluţie, prin barbotarea de aer, la temperatura de 50—60°C, sulfiţii se oxidează la sulfaţi, care se separă prin cristalizare.

ÎN OBŢINEREA ETILENEI prin cracarea termică a hidrocarburilor, B.A.S.F. a înregistrat un nou brevet care permite evitarea formării de cocs şi a depozitării acestuia în răcitoarele prin care trec gazele după cracare. În acest scop cracarea fracţiunilor petroliere se face după ce acestea au fost amestecate cu vapori de apă înainte de a fi introduse în cuptoare de piroliză, în care procesul decurge la temperatura de 800°C.

ACIDUL CLORHIDRIC REZIDUAL, provenit din fabricarea bioxidului de titan sau a siliconilor din clorurile respective, poate fi purificat prin comprimare la o presiune apropiată de cea de lichefiere. Urmele de apă şi de impurităţi anorganice eliminîndu-se, acidul clorhidric se lichefiază şi apoi se introduce într-o coloană de distilare cu reflux. Se obţine un produs cu un conţinut de apă de sub 100 p.p.m.

ALCHILETERUL 2-HIDROXIMETIL-ANTRACHINONEI este un intermediar într-o nouă metodă pentru obținerea apei oxigenate. Eterii de acest tip se obțin prin reacția 2-clormetilantrachinonei cu alcooli primari sau secundari. Pentru obținerea apei oxigenate cu ajutorul acestui intermediar se folosește drept dizolvant un amestec de volume egale de anisol și acetat de heptil.

O INSTALAȚIE DE ANHIDRIDĂ FTALICĂ cu o capacitate de 2 000 t/an, aparținînd firmei Toho, și folosind un procedeu propriu mai vechi, urmează să fie scoasă în curînd din funcțiune, în Japonia, ca urmare a aplicării de către aceeași firmă a procedeului francez Saint Gobain la o instalație cu o capacitate de producție de 8 400 t/an.

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA FORMALDEHIDEI, în vederea valorificării dimetileterului rezultat ca subprodus în sinteza metanolului, s-a elaborat în Japonia. În noul procedeu dimetileterul este oxidat cu aer la 500°C în prezența unui catalizator de trioxid de tungsten. Acest procedeu a fost experimentat pe o instalație cu o capacitate de producție de 2 500 t/an formaldehidă.

ÎN UNIUNEA SOVIETICĂ se prevede proiectarea unor uzine de îngrășăminte azotoase cu o capacitate totală de 5 mil. t/an. Fiecare dintre noile uzine de mare capacitate va asigura o producție echivalentă cu cele nouă uzine existente. Pînă la sfîrșitul acestui cincinal se vor construi trei astfel de uzine: una la Novomoskovsk, una la Kuibîșev pe Volga și a treia la Rovno în Ucraina.

CLORURA DE MAGNEZIU ANHIDRĂ se poate obține prin precipitarea acesteia din soluție sub formă de hexaamoniacat, în condiții controlate. Noul procedeu constă în introducerea clorurii de magneziu într-o soluție concentrată de amoniac. Temperatura trebuie redusă la o temperatură între -20 și $+10$°C. După precipitare clorura de magneziu sub formă de amoniacat este separată și apoi încălzită pentru descompunerea ei în clorură de magneziu anhidră și amoniac, care se recuperează. Experimental s-a constatat că se obțin rezultate mai bune la cristalizarea clorurii de magneziu sub formă de hexaamoniacat, dacă i se adaugă soluției mici cantități de clorură de amoniu. Presiunea de lucru variază între 7,1 și 8,5 at, iar temperatura între 40 și 75°C. După ce are loc cristalizarea, soluția se supune reacției și apoi separării.

UN NOU PROCEDEU DE OBȚINERE A STIRENULUI prin dehidrogenarea etilbenzenului la presiune s-a pus la punct în Italia. Procesul decurge în prezența aburului la presiuni de 8—10 at și temperaturi între 600 și 680°C.

UN NOU PROCEDEU DE CRACARE SELECTIVĂ a fost recent pus la punct în Anglia, în vederea îmbunătățirii randamentelor în olefine. Printr-o singură trecere prin cuptorul de piroliză, cantitatea de olefine formată reprezintă peste 50% din cantitatea de hidrocarburi supuse pirolizei. Prin noul procedeu se pot obține randamente superioare în etilenă, în comparație cu alte olefine. La o singură trecere s-a atins un randament de 30% etilenă din cantitatea de materie primă supusă pirolizei. În ceea ce privește cheltuielile de industrializare se afirmă că acestea sînt cu 5—15% mai reduse decît în instalațiile de piroliză uzuale, în funcție de materia primă folosită și de randamentul urmărit în produsele finite. Dacă se urmărește obținerea unor cantități mari de hidrocarburi aromatice, avantajele economice sînt mai mici. Noul procedeu permite realizarea unei variații mari de proporții între produsele finite, în funcție de condițiile de lucru. Astfel se pot obține proporții de etilenă: propilenă între 1 : 1 și 1 : 0,3. În ceea ce privește butadiena, aceasta se obține cu 20% mai mult decît în procedeele de piroliză uzuale.

UN PROCEDEU NOU DE SULFONARE aplicabil în special la fabricarea detergenților folosește ca agent de sulfonare trioxidul de sulf gazos, fapt care elimină inconvenientele formării de sulfați sau de acid clorhidric, ce se formează în cazul folosirii acidului clorsulfonic ca agent de sulfonare. Pentru sulfonare cu trioxid de sulf se folosește un reactor cilindric vertical, tubular, în care hidrocarburile supuse sulfonării curg sub forma unui film continuu pe peretele interior al reactorului. În interiorul reactorului se introduce sub presiune trioxid de sulf în amestec cu aer care intră în contact cu hidrocarburile pe suprafața filmului.

UN PROCEDEU NOU DE CONCENTRARE A ACIDULUI FOSFORIC, obținut pe cale umedă și care conține 25—30% P_2O_5, a fost pus la punct recent în Franța și constă în concentrarea acestuia în vacuum înaintat pînă la o concentrație de 72% P_2O_5. Presiunea de lucru a instalației de evaporare este de 4—10 mm Hg, iar vaporii de apă degajați sînt colectați prin condensare în acid sulfuric. Căldura de condensare este preluată prin răcirea acidului sulfuric. Temperatura de lucru variază între 107 și 125°C. Acidul sulfuric folosit pentru preluarea vaporilor de apă are o concentrație corespunzătoare densității 1,84, și după diluare este folosit la prepararea acidului fosforic.

STUDII REFERITOARE LA INFLUENȚA FOSFAȚILOR INTRODUȘI ÎN DETERGENȚI asupra dezvoltării plantelor acvatice din rîurile în care se scurg apele reziduale ale marilor centre consumatoare de astfel de detergenți au dus în S.U.A. la concluzia că fosfații care trec fără descompunere prin stațiile de epurare a apelor reziduale stimulează creșterea excesivă a algelor și a altor plante acvatice în lacuri și rîuri. În această situație, în unele regiuni se preconizează limitarea utilizării tripolifosfatului de sodiu care se consumă în S.U.A. anual la un nivel de 830 000 t.

ÎN FABRICAREA ACIDULUI FOSFORIC PE CALE UMEDĂ, una dintre principalele dificultăți este legată de separarea prin filtrare a acestuia de cristalele de gips rezultate. Recent s-a introdus o îmbunătățire în condițiile de cristalizare a sulfatului de calciu prin introducerea în masa de reacție, înainte de separare, a unui agent tensioactiv, ca de exemplu acidul izopropilnaftalinsulfonic sau acidul alchilbenzensulfonic. Agenții tensioactivi se adaugă în cantități de 45—135 g pe tona de rocă fosfatică. În afara simplificării operațiilor de filtrare, folosirea de agenți tensioactivi mai prezintă și avantajul că elimină diferitele impurități, precum și urmele de gips din acidul fosforic, ceea ce ușurează concentrarea acestuia.

RECENT A ÎNCEPUT FABRICAREA PE SCARĂ INDUSTRIALĂ A FIBRELOR DE NITRURĂ DE BOR PURĂ, în vederea confecționării de pînze și saci filtranți capabili să reziste la temperaturi foarte ridicate. În atmosferă inertă nitrura de bor rezistă la temperaturi de pînă la 2 000°C, iar în atmosferă oxidantă pînă la 1 000°C. Nitrura de bor rezistă la majoritatea dizolvanților organici, precum și la acțiunea clorului pînă la temperatura de 700°C. Fibrele de nitrură de bor nu reacționează cu fierul, siliciul, criolitul, aluminiul, cuprul sau zincul topite. Aceste fibre au o rezistență la tracțiune de peste 14 000 kg/cm^2, precum și mare rezistență la trecerea curentului electric, fapt care le permite anumite aplicații ca izolator electric.

DOUĂ NOI ANTIHELMINTICE au fost larg experimentate în ultimul timp cu rezultate bune. Unul dintre acestea, Banminth, este trans-1,4-5,6-tetrahidro-1-metil-2-[2-(2-tienil)vinil]pirimidintartrat și are un larg spectru de acțiune, fiind recomandat și în combaterea infecțiilor intestinale la porci. Un alt antihelmintic nou R. 8299 este 2,3,5,6-tetrahidro-6-fenilimidazol [2,1-b]-tiazolclorhidrat, de asemenea un produs cu spectru larg de acțiune și lipsit de toxicitate. Acest produs s-a dovedit activ la o serie de viermi intestinali și pulmonari.

UN NOU ALIAJ PE BAZĂ DE NICHEL rezistent la temperaturi foarte înalte (pînă la 1 200°C) are următoarea compoziție: 68% nichel, 8% tantal, 6% crom, 6% aluminiu, 4% molibden, 4% tungsten, 2,5% vanadiu, 1% zirconiu și 0,125% carbon.

SCURTE COMUNICARI

M. Zapan, D. Narti şi Verona Andreescu: **Potenţialul electric de schimb ionic al nămolului de turbă de la Poiana Stampei* (Staţiunea Vatra Dornei)**

În lucrări anterioare s-a arătat că substanţele bituminoase şi cele humice conferă nămolului de Techirghiol proprietăţi de schimb ionic[1,2]. Prezenţa acestor substanţe şi în alte nămoluri, în speţă nămolul de turbă, a dus la ideea posibilităţii existenţei unei capacităţi de schimb ionic. Turba, roca organogenă compusă din humus şi resturi vegetale, conţine drept cea mai importantă componentă organică acizi humici, substanţa generatoare principală a acestor acizi fiind lignina[3,4].

Nămolul de turbă, care se găseşte în zăcăminte, sub straturi de turbă, conţine toate aceste substanţe îmbibate în soluţii apoase cu o slabă mineralizaţie.

Structura granulară extrem de fină şi natura chimică specifică explică capacitatea ridicată a nămolului de turbă de a reţine apa. Astfel 1 kg nămol de turbă reţine 814,70 g apă; 1 kg nămol de Techirghiol reţine numai 643,22 g apă[5,6].

În ceea ce priveşte compoziţia chimică[7], stările coloidale predomină mineralizaţia, şi anume: 14 g/kg substanţe minerale coloidale cu oxizi de siliciu, fier, aluminiu şi 25 g/kg substanţe coloidale organice (tabela 1).

Ideea că nămolul de turbă are proprietatea de schimbător de ioni a fost verificată prin înregistrarea potenţialului electric care se dezvoltă în timpul schimbului ionic. Această metodă iniţiată de autori [8] a fost verificată în diferite lucrări [9, 10, 11].

În vase de sticlă, prevăzute cu electrozi de grafit, se introduce nămol de turbă; se notează punctul iniţial (considerat potenţial zero între cei doi electrozi), apoi peste nămol curge afluentul, soluţii 0,01 *M* de $FeSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl şi NaCl. Înregistrarea variaţiilor de potenţial electric ca efect al schimbului ionic în metoda dinamică se face cu milivoltmetre electronice sensibile sau cu potenţiometre înregistratoare (pe gama ± 500 mV).

Potenţialele electrice, dezvoltate în ordinea: Fe^{2+} — 210 mV; Ca^{2+} + 160 mV; Mg^{2+} + 32 mV; K^+ + 12 mV; Na^+ ± 9 mV confirmă presupunerea că şi nămolul de turbă are capacitate preferenţială de schimbător de ioni. Din rezultatele analizelor efectuate se constată reţinerea ionilor în ordinea: 0,705 mg Fe^{2+}; 0,343 mg Ca^{2+}; 0,217 mg Mg^{2+}; 0,104 mg K^+; 0,024 mg Na^+ (la un gram nămol de turbă).

Ca regenerant a fost determinat ca foarte activ „peloidextractul" (extract din faza lichidă a nămolului). La regenerare, nămolul de turbă cedează (la 1 g nămol): 0,273 mg Fe^{2+}; 0,153 mg Ca^{2+}; 0,100 mg Mg^{2+}. Nămolul regenerat este capabil pentru o nouă reţinere de ioni, cu o capacitate de schimb mai mică.

Reţinerea ionilor din soluţii de afluenţi de către nămolul terci (forma de folosire în balneoterapeutică) este puţin modificată în ce priveşte ordinea capacităţii de schimb: 0,900 mg/g Fe^{2+} (+70 mV); 0,540 mg/g K^+ (−68 mV); 0,290 mg/g Ca^{2+} (−65 mV); 0,240 mg/g Na^+ (+35 mV); 0,194 mg/g Mg^{2+} (−35 mV).

Potenţialul electric la adsorbţia ionilor Fe^{2+} este negativ; pentru ionii Ca^{2+} este pozitiv (fig. 1), iar curbele potenţialelor sînt simetrice; aceeaşi simetrie se constată la potenţialele mai mici, dezvoltate pentru adsorbţia ionilor Mg^{2+} şi Na^+. Adsorbţia ionilor K^+ dezvoltă un potenţial care înscrie o curbă diferită.

În prezenţa apei (forma nămol terci), potenţialul electric format în timpul schimbului ionic prezintă valori inverse: ionii Fe^{2+} şi Na^+ dezvoltă potenţial pozitiv, iar Ca^{2+}, Mg^{2+} şi K^+ potenţial negativ. Concentraţia ionilor de hidrogen ai eluatelor fiind $pH = 4,8 - 5,0$, iar a nămolului turbă $pH = 5,2$, schimbul ionilor Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ şi Na^+ poate fi atribuit ionilor H^+.

* Lucrare comunicată la a 3-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 1966.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A NĂMOLULUI DE TURBĂ DE LA POIANA STAMPEI

1 kg nămol umed conţine:	— apă şi substanţe volatile la 125°C	819,70 g
	— pierderi prin calcinare	130,50 g
	— reziduu calcinal	49,80 g
	Total:	1 000,00 g

Componenţi		1 kg soluţie naturală filtrată sub presiune, g	1 kg nămol umed conţine: în soluţie naturală, g	subst. coloidale, g	subst. insolubile, g	Total, g
Clor	Cl^-	2,4850	2,0459	—	—	2,0459
Brom	Br^-	absent	—	—	—	absent
Iod	J^-	absent	—	—	—	absent
Nitric	NO_3	0,0600	0,7078	—	—	0,7078
Sulfuric	SO_4^{2-}	0,0112	0,0494	—	5,4647	5,5141
Fosforic	PO_4^{3-}	0,1220	0,0092	—	2,4988	2,5080
Bicarbonic	HCO_3^-	absent	0,1004	—	—	0,1004
Carbonic	CO_3^{2-}	1,0934	—	—	—	absent
Sodiu	Na^+	0,3645	0,9002	—	—	0,9002
Potasiu	K^+	0,1029	0,3001	—	—	0,3001
Calciu	Ca^{2+}	0,0192	0,0847	—	14,5646	14,6493
Magneziu	Mg^{2+}	0,0783	0,0158	—	1,3164	1,3322
Fier	Fe^{2+}	0,0004	0,0644	—	2,0337	2,0981
Mangan	Mn^{2+}	urme	0,0004	—	0,0146	0,0150
Aluminiu	Al^{3+}	0,0104	urme	—	1,2036	1,2036
Acid metasilicic	SiO_3H_2	absent	0,0085	—	—	0,0085
Hidrogen sulfurat	H_2S	absent	—	—	—	absent
Sulfuri în FeS		absent	—	—	—	absent
Sulf liber			—	10,6400	0,0560	0,0560
Oxid de siliciu	SiO_2	—	—		15,2400	25,8800
Oxid de fier	Fe_2O_3	—	—	2,400	—	2,4000
Oxid de aluminiu	Al_2O_3	—	—	1,2400	—	1,2400
Oxid de mangan	MnO_3	—	—	absent	—	absent
Subst. org. coloid.*		—	—	27,5600	—	—
Subst. bituminoase totale		—	—	—	—	35,4400
Subst. celulozice totale		—	—	—	—	6,1000
Subst. humice totale		—	—	—	—	54,0000
Subst. proteice totale		—	—	—	—	15,7500
Total:		5,2073	4,2868	41,8400	42,3924	172,2492
				27,5600		
				14,2800		

* Substanţele organice coloidale fiind totalizate în ultima coloană, împreună cu substanţele organice totale, nu mai sînt însumate la coloana substanţe coloidale.

Concluzii

Nămolul de turbă este un schimbător de ioni cu o capacitate de schimb ionic sub 1 m echiv. Ca^{2+}/g nămol.

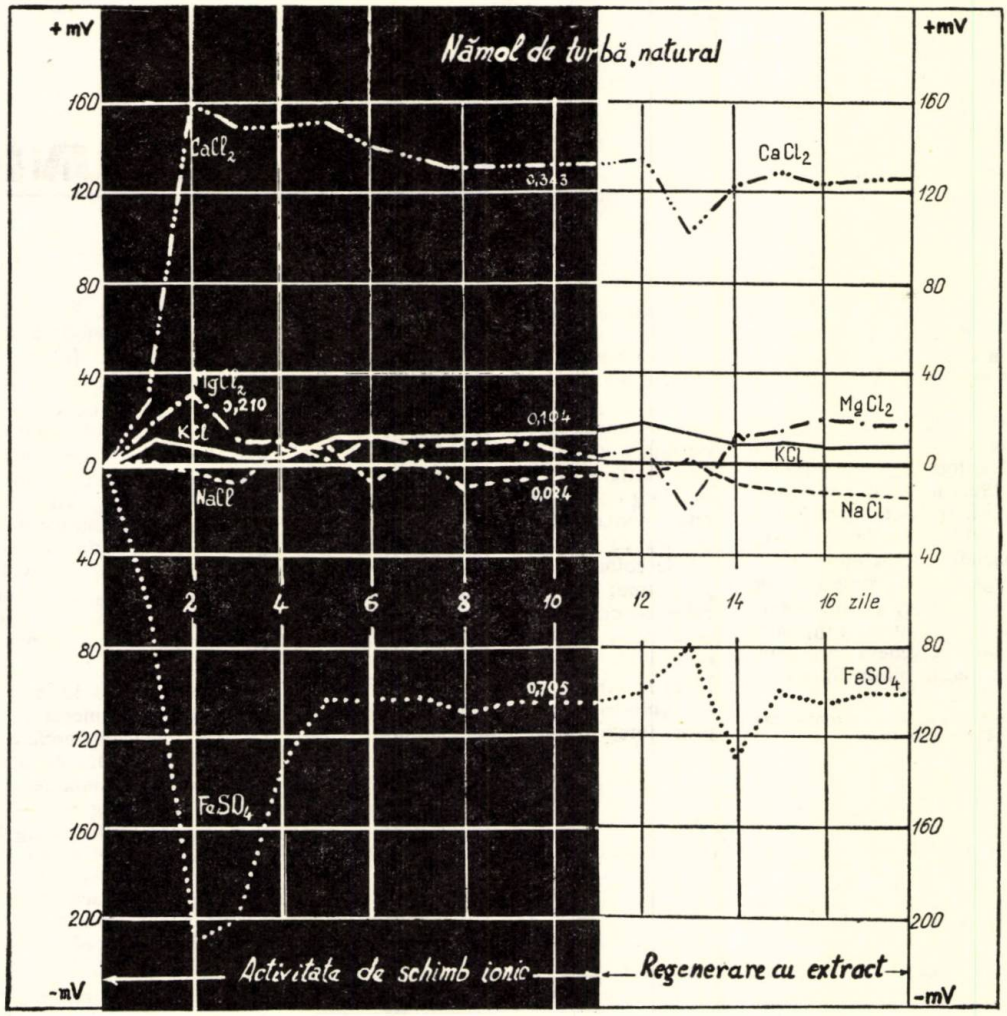


Fig. 1.

Terapeutica nămolului de turbă în reumatologie poate fi pusă în legătură şi cu acţiunea de adsorbţie directă a ionilor de calciu din ţesutul organic, pe care îi presupunem că sînt „în plus", dar şi cu deosebita atenţie că în acelaşi timp şi ioni de fier sînt adsorbiţi din ţesut şi în proporţii mai mari (ceea ce se manifestă cu stări de epuizare ale celor ce prelungesc băile în terci de nămol de turbă).

Acest nămol este activ ca schimbător de ioni (deci activ şi în terapeutică) atît timp cît nu se usucă, nu îngheaţă şi nu este expus timp îndelungat în atmosferă.

Acţiunea schimbătorilor de ioni asupra ţesutului animal, prin piele, a fost verificată de autori în alte lucrări [12, 13].

1. Zapan, M. şi colab. În: Rev. Chim. 15, nr. 10, 1964, p. 593.
2. Zapan, M. şi colab. Manuscris în curs de apariţie.
3. Ionescu, T. Schimbători de ioni. Ed. tehnică, Bucureşti, 1964, p. 26, 37.
4. Ionescu, T. şi colab. Ses. ştiinţ. Inst. politehnic, Bucureşti, 1957.
5. Ţuculescu, I. Biodinamica Lacului Techirghiol. Ed. Acad. Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1965, p. 82—128.
6. Cernescu, N. În: Studii tehnico-economice seria C, nr. 4. Inst. geologic, Bucureşti, 1938.
7. Narti, D. În: Public. Inst. balneologic şi fizioterapie. Bucureşti, 1956.
8. Zapan, M. şi colab. În: Rev. Chim. 15, nr. 9, 1964.
9. Zapan, M. şi colab. Simpozion Comb. chim.-Victoria, noiembr. 1964.
10. Zapan, M. şi colab. Ses. ştiinţ. Inst. pedagogic Galaţi, apr. 1965.
11. Zapan, M. şi colab. Ses. ştiinţ. Inst. petrol, gaze şi geologie, apr. 1965.
12. Zapan, M. şi colab. Simpozion Comb. chim. Victoria, noiembr. 1964.
13. Zapan, M. În: Rev. Chim., nr. 9, 1958, p. 516.

P. Gh. Zugrăvescu şi M. A. Zugrăvescu: **Metodă pentru determinarea urmelor de impurităţi în gaze (acetilenă, hidrogen fosforat, hidrogen arseniat, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon)**

Controlul analitic al compoziţiei unui amestec de gaze constituie o necesitate pentru numeroase procese chimice a căror desfăşurare este încetinită sau chiar inhibată de existenţa unor impurităţi. Determinarea cantitativă exactă a acestora cere chimiei analitice găsirea unor metode sensibile (la concentraţii de p.p.m.), rapide şi cu posibilitatea de a se aplica la determinări continue.

Metoda prezentată se bazează în principiu pe absorbţia impurităţii respective într-o soluţie potrivită, cu care formează un compus insolubil sau puţin disociat. Acest lucru este binecunoscut în chimia analitică, dar partea nouă a metodei constă în faptul că, pentru determinarea punctului final, se utilizează electrozi, care dau determinării caracter obiectiv şi posibilitatea de înregistrare a rezultatelor. Măsurarea cantitativă se realizează anulînd prin titrare variaţia potenţialului electrodului (de sticlă sau platină platinată) înregistrată după absorbţie, ţinînd seamă de volumul de gaz trecut prin sistem. În cazul determinărilor continue, scala înregistratorului (galvanometrului) se etalonează în prealabil cu amestecuri sintetice de gaze de compoziţie cunoscută.

Metoda se poate utiliza pentru determinarea în amestec de hidrocarburi gazoase a urmelor de acetilenă, hidrogen fosforat, hidrogen arseniat, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon[2] ş.a.

Aparatura. Pentru detectare se utilizează electrozi de sticlă sau platină platinată şi calomel, legaţi la *p*H-metru cu sensibilitate 0,02 mV (de exemplu *p*H-metru tip M.V.11 Clamann & Grahnert Dresden sau R.F.T.). În locul *p*H-metrului se poate utiliza un înregistrator cu scală de 2—5 mV sau un galvanometru tip multiflex (10^{-9} A/mm).

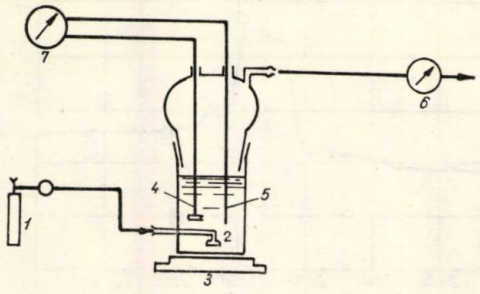


Fig. 1. Schema de principiu:
1 — butelie (sursa) de gaz; *2* — frită; *3* — agitator magnetic; *4* — electrod indicator; *5* — electrod de comparaţie (calomel); *6* — contor de gaz; *7* — galvanometru (~10^{-9} A/mm) sau *p*H-metru.

Agitarea se realizează cu ajutorul unui agitator magnetic.
Montarea utilajului şi aparaturii se face după schema de principiu redată în figura 1. Se titrează cu o microbiuretă de 2—5 ml.
Modul de lucru. După adăugarea soluţiei de absorbţie în celula în care se găsesc electrozii, se dă drumul la agitare şi se aşteaptă cîteva minute pînă la stabilizarea potenţialului electrozilor. După aceea se barbotează gazul de analizat prin frită şi se măsoară volumul cu ajutorul unui contor de gaz de 3—5 litri. După obţinerea unei deviaţii suficient de mari în galvanometru (potenţiometru), se opreşte barbotarea gazului şi se titrează aciditatea formată, cu soluţie NaOH *n*/100 sau *n*/200. Sfîrşitul titrării corespunde revenirii la zero (poziţia iniţială) a indicatorului galvanometrului. Dacă se etalonează galvanometrul, se înlătură operaţia de titrare.
Determinarea acetilenei se bazează pe reacţia dintre acetilenă şi o soluţie de $AgNO_3$, prin care se formează acetilura de argint şi se eliberează HNO_3 proporţional cu cantitatea de acetilenă, după reacţia:

$$C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2 \cdot AgNO_3 + 2HNO_3.$$

Titrarea acidului format se face cu soluţie NaOH *n*/100.
Reactivi: soluţie apoasă $AgNO_3$ 2%; soluţie apoasă NaOH *n*/100.

Calculul se face după relaţia:

$$\text{p.p.m. } C_2H_2 = \frac{n.F.\ 0{,}00013 \cdot 10^6}{V},$$

în care:

n este soluţie NaOH *n*/100, cu factorul *F*, utilizaţi la titrare, ml;
V — volumul gazului trecut prin soluţia de absorbţie, ml.

1 ml reactiv NaOH *n*/100 corespunde la 0,00013 g C_2H_2.

Determinarea hidrogenului fosforat şi a hidrogenului arseniat se bazează pe absorbţia sa în soluţie apoasă de clorură mercurică 5%, cu care formează un compus puţin disociat, după reacţia:

$$XH_3 + 3Cl_2Hg = X(HgCl)_3 + 3HCl,$$

unde *X* = As sau P.
Acidul clorhidric format se determină prin titrare cu soluţie NaOH *n*/100.
Reactivi: soluţie apoasă $HgCl_2$ 5%; soluţie apoasă de NaOH *n*/100.
Calculul se face după relaţia:

$$\text{p.p.m. } PH_3 = n.F.\ 0{,}000113 \frac{10^6}{V} \text{ şi}$$

$$\text{p.p.m. } AsH_3 = n.F \frac{10^6}{V} \cdot 0{,}000258.$$

1 ml reactiv NaOH *n*/100 corespunde la 0,000113 g/PH_3.
1 ml reactiv NaOH *n*/100 corespunde la 0,000258 g/AsH_3.

Determinarea hidrogenului sulfurat se bazează pe reacţia dintre hidrogenul sulfurat şi acetatul de cadmiu, cînd se obţine sulfura de cadmiu, un compus insolubil, şi acidul acetic, după reacţia:

$$H_2S + (CH_3COO)_2Cd = CdS + 2CH_3COOH.$$

Acidul acetic format se determină prin titrare cu soluţie NaOH *n*/100.
Reactivi: soluţie apoasă de acetat de cadmiu 1—2%; soluţie apoasă de NaOH *n*/100.
Calculul se face cu relaţia:

$$\text{p.p.m. } H_2S = n.F.\ 0{,}00017 \frac{10^6}{V}.$$

1 ml reactiv NaOH *n*/100 corespunde la 0,00017 g H_2S.

Durata unei determinări depinde de concentraţia impurităţii. La concentraţii foarte mici (10—20 p.p.m.) este necesar să se treacă volume mari de gaz prin celula de absorbţie (~4 l/h) pentru a se obţine o deviaţie măsurabilă în aparatul de măsură.
Sensibilitatea metodei este de ~5 p.p.m. Metoda este afectată de erori mari în cazul în care în amestec există şi gaze acide care sînt reţinute în soluţia de absorbţie, o dată cu impuritatea de determinat. Pentru evitarea acestor erori, gazele respective trebuie trecute prin turnuri adecvate de purificare[4]. Temperatura de lucru este cea a camerei. Electrozii sînt sensibili la variaţii de temperatură > 1°C.

1. Eremia, B. G. Analiza gazelor. Goshimizdat, Leningrad, 1955.
2. Zugrăvescu, Gh. P. şi Săndulescu, D. În: Rev. Chim., 15, nr. 1, 1964.
3. Guérin, H. Traité de manipulation et d'analyse des gaz. Editeurs Masson et Cie. Paris, 1952.
4. Pete, O., Zugrăvescu, Gh. P., Popovici, A. şi Săndulescu, D. Comunicări ICECHIM, 4, 1966, p. 741.

I. Bădilescu: **Sinteza unor *N*-aril- şi *N*,*N*-dialchil-*p*-clorbenzensulfonamide**

În vederea obţinerii de preparate insecticide eficiente în combaterea muştei domestice, rezistentă faţă de DDT, s-au preparat cîteva sulfonamide avînd formula generală *p*-$ClC_6H_4SO_2NRR'$, *R* şi *R'* fiind H şi C_6H_5 (sau H şi *m*-ClC_6H_4, respectiv H şi *p*-C_6H_5-O-C_6H_4) în cazul *N*-arilderivaţilor, respectiv diizo-C_3H_7 sau di-*n*-C_4H_9 în cazul derivaţilor *N*,*N*-dialchilici. Sinteza acestor compuşi s-a realizat din *p*-clorbenzensulfoclorură şi aminele corespunzătoare, în prezenţa unei baze (exces de amină şi NaOH) pentru fixarea acidului clorhidric care ia naştere în reacţie. Pentru exemplificare, se dă sinteza *N*,*N*-diizopropil-*p*-clorbenzensulfonamidei, compus care nu este descris în literatură.
La 0,10 moli *p*-clorbenzensulfoclorură pură (p.t. 53°C), suspendată în 10 ml apă, se adaugă, sub agitare, în decurs de 30 min, 0,11 moli diizopropilamină (Fluka, *puriss*), temperatura menţinîndu-se între 30 şi 35°C. După adăugarea întregii cantităţi de amină, se mai agită încă 10 min şi apoi se adaugă, în decurs de 30 min, sub agitare continuă şi la aceeaşi temperatură de lucru, 10 ml soluţie de hidroxid de sodiu (conţinînd 0,11 moli NaOH). Se ridică apoi temperatura la 45—50°C şi se continuă agitarea încă două ore, după care, la amestecul de reacţie se adaugă 50 ml soluţie de HCl 5%, agitîndu-se viguros timp de 10—15 min. Masa de

Tabela 1

p-$ClC_6H_4SO_2NRR'$		P.t. * °C,	Randament, %	Frecvenţe de vibraţie, cm^{-1}	
R	*R'*			υSO_2 asim.	υSO_2 sim.
i-C_3H_7	*i*-C_3H_7	73,5—74,0	92	1 173	1 335
n-C_4H_9	*n*-C_4H_9	37,4—37,7**	91	1 170	1 349
H	C_6H_5	100—101***	93	1 175	1 340
H	*m*-ClC_6H_4	107—108	86	1 172	1 350
H	*p*-C_6H_4—O—C_6H_5	138	72	1 162	1 341

* Necorectat.
** Literatură [1], p.t. 37,0—37,5°C.
*** Literatură [2], p.t. 104°C.

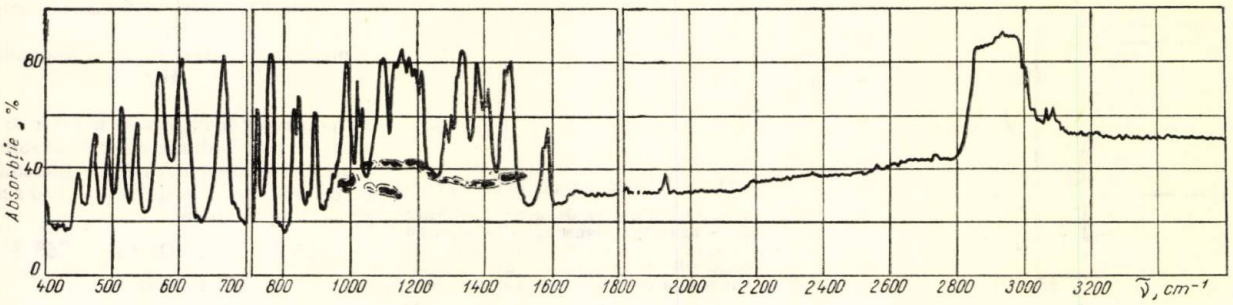


Fig. 1

reacție se toarnă peste 150 g apă cu gheață, unde sulfonamida cristalizează. După filtrare, uscare la aer și recristalizare din metanol-apă (1 : 1) se obțin 25,4 g (92,5%) *N,N*-diizopropil-*p*-clorbenzensulfonamidă care se topește la 72—73°C. Pentru analiză și spectru de absorbție în infraroșu, produsul se purifică suplimentar prin distilare în vid și recristalizări repetate din metanol (p.t.= 73,5—74,0°C).

Analiza pentru $C_{12}H_{18}ClNO_2S$ (M= 275,9)

	Calculat	Găsit
N, %	5,08	5,02

În cazul *N,N*-di-*n*-butilderivatului, datorită temperaturii de topire scăzute a produsului brut, uscarea la aer nu este ușor de realizat și se recomandă ca purificarea să se facă în modul următor: produsul se dizolvă în benzen sau tetraclorură de carbon, soluția se usucă pe $MgSO_4$ anhidru, se alungă dizolvantul pe baia de apă, iar reziduul se supune distilării.

P.f. = 176—179°C/2 torr.

Purificarea *N*-arilsulfonamidelor decurge ușor, fără a fi nevoit să se efectueze o distilare, obținîndu-se produse cristaline incolore, prin recristalizări din metanol-apă (1 : 1) și fierbere cu cărbune animal. Final, recristalizarea se face din metanol.

Analiza pentru $C_{18}H_{14}ClNO_3S$ (M= 359,8)

	Calculat	Găsit
N, %	3,88	3,57

În tabela 1 se prezintă unele rezultate experimentale, iar în figura 1, spectrul de absorbție în infraroșu al *N,N*-diizopropil-*p*-clorbenzensulfonamidei (emulsie în Nujol, spectrofotometru UR-10 Carl Zeiss Jena).

1. Neeman, M. Brevet Israel 9336, 18 noiembr. 1956. În: C. A., 52, 1958, p. 5 735.
2. Dictionary of Organic Compounds, editat de I. Heilbron și H. M. Bunbury, ediția rusă, Moscova, 1, 1949, p. 439.

Combinatul chimic — Borzești
Serviciul cercetări

Cronică

Consfătuire internațională de protecția muncii și protecția contra incendiilor din industria chimică

Secția „Chemische Technik" din „Kammer der Technik" din Republica Democrată Germană împreună cu Ministerul Industriei Chimice din Republica Democrată Germană organizează a doua Consfătuire internațională cu privire la protecția muncii și protecția contra incendiilor din industria chimică. Această manifestare, care va avea loc între 14 și 16 decembrie 1966 la Berlin, are ca temă principală „Protecția muncii și protecția contra incendiilor la prelucrarea țițeiului și a produselor derivate".

Programul consfătuirii cuprinde conferințe plenare și comunicări repartizate pe cele trei secții:

1. Securitatea muncii la prelucrarea țițeiului și a produselor derivate.

2. Probleme de igiena muncii, ținîndu-se seamă în mod deosebit de supravegherea spațiului și ventilațiilor.

3. Protecția contra incendiilor la prelucrarea țițeiului și a produselor derivate.

Concomitent va fi organizată o expoziție cu aparaturi de protecție (aparate de măsură, reglare, control și supraveghere, instalație de dozare, armături, aparate și instrumente de protecție contra incendiilor etc.).

Congres internațional de protecția plantelor

Între 30 august și 6 septembrie 1967 va avea loc la Viena (Austria) al VI-lea Congres internațional de protecția plantelor.

În programul acestei manifestări sînt prevăzute patru simpozioane cu temele:

1. Cromatografia de gaze.

2. Cromatografia pe hîrtie și pe strat subțire.

3. Rezistența.

4. Protecția integrală a plantelor.

În rest, lucrările congresului se vor desfășura în șapte secții:

1. Metode biologice de protecția plantelor.

2. Metode fizico-mecanice de protecția plantelor.

3. Metode chimice de protecția plantelor.

4. Metode analitice pentru cercetarea agenților de protecția plantelor și reziduurilor acestora.

5. Rezistență.

6. Reziduurile de la agenții de protecția plantelor și alte acțiuni secundare nedorite ale agenților chimici de protecția plantelor.

7. Protecția integrală a plantelor.

Al XXI-lea Congres internaționa de chimie pură și aplicată

Între 4 și 10 septembrie 1967 se vor desfășura la Praga (R. S. Cehoslovacă) lucrările celui de-al XXI-lea Congres internațional de chimie pură și aplicată. Acest congres va fi precedat de cea de-a XXIV-a conferință a Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC).

Congresul va cuprinde trei secții separate în care se vor prezenta comunicări și conferințe plenare.

În prima secție, „Automatizarea în chimia analitică", se va arăta contribuția dată de automatizare studiului reacțiilor chimice și altor fenomene, cu referiri speciale la chimia analitică. Discuțiile vor fi purtate asupra temelor: automatizarea metodelor analitice bazate pe măsurători electrice, termografie, măsurători spectrochimice la toate lungimile de undă, metode de separare și metode radiochimice, împreună cu automatizarea și reglarea proceselor chimice bazate pe metode analitice.

A doua secție, „Chimia toxicologică", va fi îndreptată spre toxicologia industrială, judiciară și chimică și va acoperi chimia analitică și biochimia otrăvurilor industriale și a medicamentelor importante din punct de vedere toxicologic. O parte din lucrări se va referi la izolarea, identificarea și determinarea cantitativă a acestor compuși și a metaboliților lor în sînge, urină

și alte materiale biologice, iar o altă parte de lucrări se va ocupa cu metabolismul otrăvurilor industriale.
În a treia secție, „Chimia componentelor acizilor nucleici", se vor prezenta lucrări care să arate stadiul prezent al chimiei și chimiei fizice a bazelor purinice și pirimidinice și a nucleosidelor și nucleotidelor lor.

Îmbătrînirea și coroziunea materialelor plastice

Între 25 și 26 octombrie 1966 a avut loc la Frankfurt/Main (R. F. Germană) o consfătuire asupra îmbătrînirii și coroziunii materialelor plastice, organizată de DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen și Gesellschaft deutscher Chemiker. Ea este a 30-a manifestare a Federației europene de coroziune. Scopul acestei consfătuiri este prezentarea, prin conferințe și discuții, a unei priviri de ansamblu asupra cauzelor chimice, microbiene și fizice ale îmbătrînirii și coroziunii metarialelor plastice. Tema consfătuirii este tratată sub trei aspecte: I. Principii fundamentale. II. Experiențe și probleme ale practicii. III. Metode de cercetare, cuprinzînd conferințe cu privire la: procesele elementare chimice la îmbătrînirea materialelor plastice; degradarea termică și transportul produselor de degradare, pe exemplul PVC; coroziunea microbiană a materialelor plastice, cauze fizico-chimice; cauzele fizice ale îmbătrînirii materialelor plastice; cauzele fizico-chimice ale îmbrătrînii materialelor plastice plastifiate; comportarea materialelor plastice în condițiile mediului înconjurător; problemele îmbătrînirii substanțelor macromoleculare sub formă de textile; comportarea la coroziunea prin întindere a polietilenei, a polistirenului și a poliamidelor; cunoștințe actuale asupra comportării la îmbătrînire a materialelor plastice întărite cu fibre de sticlă și încercarea unei interpretări mecano-tehnologice a fenomenului, coroziunea utilajelor din materiale plastice folosite în industria laptelui; metode generale de cercetare în legătură cu îmbătrînirea și coroziunea materialelor plastice; metode de cercetare, prin spectroscopie în infraroșu, a compoziției chimice a suprafețelor materialelor plastice; probleme de nomenclatură etc.

documentare

PROCESE ȘI APARATE

O comparație între coloanele cu umplutură și cele cu talere. După o analiză comparativă a celor două tipuri de coloane, se face o sistematizare a factorilor care determină alegerea coloanei celei mai potrivite pentru un anumit caz dat. Acești factori sînt grupați în: *1)* factori legați de proprietățile amestecurilor supuse distilării (tendință de spumare, de formare de produse solide, sensibilitatea termică, corosivitatea, viscozitatea, etc.); *2)* factori legați de debitul coloanelor și *3)* factori legați de dimensiunile coloanelor și de condițiile lor de exploatare. Toți acești factori sînt analizați dîndu-se în fiecare caz în parte indicații asupra alegerii coloanei celei mai potrivite.

Thibodeaux, L. I. și Murrill, P. W. Chem. Eng. **73**, nr. 15, iul. 1966, p. 155–158.

Schimbul de masă la distilarea, în curent de gaz inert, într-o coloană cu umplutură. S-a studiat influența unui curent de gaz inert (N_2 sau H_2) asupra coeficienților de transfer de masă la distilarea unui amestec de două componente (*n*-heptan + *n*-octan) într-o coloană cu umplutură. Acești coeficienți au fost calculați cu ajutorul ecuației de transfer de masă în fază gazoasă, pentru un sistem de trei componente, dintre care una este staționară.
Pe baza experiențelor efectuate la reflux total, la care s-au variat unii parametri de lucru (debitul fazei vapori, tipul și procentul de gaz inert), s-a ajuns la concluzia că, în comparație cu distilarea corespunzătoare în vid, prezența gazului inert duce numai la o mică creștere a înălțimii unității de transfer și nu influențează, practic, debitul, deci productivitatea coloanei. Din punct de vedere economic, însă, operația în vid este mai avantajoasă.
A fost stabilită o corelație între coeficienții de schimb de masă în absența și în prezența unui gaz inert, care este satisfăcătoare în cazul debitelor mari, la care udarea este maximă și nu variază sensibil cu procentul de gaz inert. În aceste condiții, cu ajutorul corelației stabilite se pot calcula coeficienții de transfer pentru distilarea în prezența unui gaz inert, cunoscîndu-se valorile lor la distilarea obișnuită.

Gianetto, A., Berbotto, G. și Panetti, M. Ing. Chim. Ital., **2**, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 112–120.

Pompe centrifuge. Se face o trecere în revistă a tuturor tipurilor de pompe centrifuge moderne indicîndu-se pentru fiecare tip domeniul de aplicare. Se insistă în mod deosebit asupra calculului diferitelor tipuri de pompe și asupra sistemului de funcționare. Se prezintă o metodă nouă de stabilire a randamentului pompelor centrifuge pentru lichide cu viscozități mari, pe baza determinării randamentului acestora în cazul apei.

Holland, F. A. și Chapman, F. S. Chem. Eng., **73**, nr. 14, iul. 1966, p. 91–112.

Calculul puterii consumate la sistemele de agitare cu ancoră. Se studiază relațiile dintre proprietățile lichidului și geometria unui sistem de agitare cu ancoră. Se analizează efectul distanței dintre ancoră și peretele vasului, a barelor antival și a utilizării brațelor de ancoră drepte și înclinate asupra consumului de putere. Se dau rezultatele experimentării pe un vas cu diametrul interior de 23 cm și fund plat, utilizînd lichide newtoniene și nenewtoniene.

Beckner, J. L. și Smith, J. M. Trans. Inst. Chem. Engrs., **44**, nr. 6, iul.-aug. 1966, p. 224–236.

Aparatură pentru cercetarea cineticii de leșiere. A fost construită o aparatură de laborator pentru cercetarea cineticii de leșiere prin percolare. În principiu, determinările se bazează pe măsurarea scăderii masei în sistem în decursul experimentării, efectuată cu ajutorul unei balanțe automate. Noua aparatură permite să se determine cu o precizie suficientă, în mod automat, vitezele de leșiere în timpul percolării, fără să fie necesare analize chimice ale componentelor sistemului. Procedeul propus a fost aplicat pentru leșierea sulfului din minereuri, folosind drept soluție de leșiere sulfura de amoniu.

Bretsznajder, S. și Piskorski J. Przemysl Chem., **45**, nr. 6, iun. 1966, p. 327–329.

Viscozimetru electromagnetic de sensibilitate ridicată. Este descris un nou tip de viscozimetru pe principiu electromagnetic destinat măsurătorilor de precizie în domeniul vitezelor de curgere reduse ale soluțiilor de polimeri înalți și ale macromoleculelor de origine biologică. Sînt prezentate două variante ale aparatului: una bazată numai pe caracteristici mecanice, cealaltă bazată pe măsurarea densității curentului ionic și a cîmpului magnetic. Aparatul permite operarea la diferite viteze de curgere, putîndu-se astfel obține curba viscozitate/gradient de viteză, a cărei alură reflectă structura moleculară. Sistemul de măsurare evită una dintre deficiențele viscozimetrelor bazate pe curgere prin capilară la care viteza lichidului se schimbă brusc la capul capilarei, ducînd la pierdere de energie prin turbulență.

Gaeta, F. S. Rev. Sci. Instr., **37**, nr. 7, iul. 1966, p. 844.

Purificarea lichidelor cu cărbune activ granulat. Recent, cărbunele granulat a fost aplicat la purificarea substanţelor lichide, înlocuind, în multe cazuri, cărbunele pulbere. Avantajele constau în: regim continuu de lucru, acurateţe, operare în contracurent cu încărcarea ridicată cu impurităţi a cărbunelui, pierderi mici de produs, calitate îmbunătăţită a materialului purificat şi posibilitatea regenerării cărbunelui.
Se indică principiile adsorbţiei acestui sistem în coloane şi în straturi mobile şi se scot în evidenţă caracteristicile interesante ale procesului în straturi mobile.

Harris, G. Chem. Proc. Eng., **47**, nr. 8, aug. 1966, p. 45—49.

Influenţa unghiului de înclinare a talerelor perforate asupra funcţionării coloanelor

Kovşov, A. N., Nikiforov, A. D., Boiarciuk, P. G. şi Artamonov, D. A. Him. Maşinostr., nr. 6, iun. 1966, p. 7—9.

Viteza bulelor de gaze în tuburi înclinate

Marrucci, G. Ing. Chim. Ital., **2**, nr. 4, iul-aug. 1966, p. 106—111.

CHIMIE FIZICĂ

Termodinamica adsorbţiei apei pe diverse pulberi de silice. Se măsoară căldura, energia liberă şi entropiile de adsorbţie ale apei pe diverse pulberi de silice topită şi cristalină. Un sistem de adsorbţie în volum şi un microcalorimetru a fost utilizat în acest scop. Se urmăreşte variaţia mărimilor termodinamice menţionate funcţie de diametrul particulelor de silice şi polidispersitatea pulberilor.

Meyer, D. E. şi Hackerman, N. J. Phys. Chem., **70**, nr. 7, iul. 1966, p. 2 077.

Proprietăţile termodinamice ale policlorurii de viniliden. Pe baza unor date recente se calculează căldura specifică, entropia, entalpia şi energia liberă Gibbs ale policlorurii de viniliden între 0 şi 200°K. Entropia de polimerizare la 200°K este −21,17 cal/mol·grd, iar energia liberă de polimerizare la 200°K este −10,2 kcal/mol.

Warfield, R. W. şi Petree, M. C. J. Polymer Sci A-2, **4**, nr. 3. iun. 1966, p. 532—534.

Echilibrul între cobalt metalic şi carbonilii săi în fază gazoasă. Se descrie echilibrul cobalt metalic-oxid de carbon-hidrogenocarbonili de cobalt, în fază gazoasă, la 100—300 at şi 150—260°C şi influenţa asupra sa a presiunii parţiale a hidrogenului, a oxidului de carbon şi a temperaturii. Principalul produs al reacţiei este hidrogenocarbonilul de cobalt $H[Co(CO)_4]$. Constanta de echilibru în intervalul de temperatură 150—260°C variază după ecuaţia $\lg k_p = -24{,}401 + 6\,400/T$. Se dau valorile şi ecuaţiile funcţiilor termodinamice pentru procesul descris.

Bronştein, I. T., Gankin, V. I., Krinkin, D. P. şi Rudkovski, D. W. J. Fiz. Him., **40**, nr. 7, iul. 1966, p. 1 475—1 482.

Tăria acizilor sulfonici aromatici şi folosirea lor ca agenţi de titrare în dizolvanţi neapoşi. Au fost efectuate titrări potenţiometrice la 12 acizi sulfonici aromatici şi diverşi acizi anorganici cu agenţi de titrare bazici, în medii de diferiţi dizolvanţi neapoşi. Dintre aceşti dizolvanţi, cei mai adecvaţi pentru evaluarea tăriei acizilor sulfonici au fost metilizobutilcetona şi acidul acetic glacial. Din valorile obţinute pentru tărie rezultă existenţa unei corelaţii strînse între potenţialul de semineutralizare şi valoarea σ a lui Hammet pentru acizii benzensulfonici *p*- şi *m*-substituiţi. Unul dintre acizii sulfonici studiaţi, şi anume acidul 2,4-dinitrobenzensulfonic, are o tărie apropiată de aceea a acidului percloric. În plus, fiind uşor de obţinut şi de purificat şi avînd bune caracteristici de solubilitate, el este un foarte bun agent de titrare pentru baze.

Pietrzyk, D. J. şi Belisle, J. Anal. Chem. (London), **38**, nr. 8, iul. 1966, p. 969—973.

Tării comparative ale acizilor alifatici şi ale altor acizi carboxilici în benzen la 25°C

Davis, M. M. şi Paabo, M. J. Org. Chem., **31**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 804—1 810.

Natura legăturilor şi proprietăţile termodinamice ale metalelor de tranziţie şi ale compuşilor de tip metalic

Reznîţchi, L. A. Neorgan. Materiali, **2**, nr. 6, iun. 1966, p. 953—957.

Cercetarea echilibrului vapori-lichid la sistemul etanol-benzen

Ratkovics, F. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **49/1**, 1966, p. 85—96.

CATALIZĂ

Ciclizarea hidrocarburilor acetilenice şi a derivaţilor lor. Se descriu sistemele catalitice folosite pentru ciclotrimerizarea hidrocarburilor acetilenice şi a derivaţilor lor mono- şi disubstituiţi cu obţinerea de benzeni substituiţi: carbonili de nichel în prezenţă de fosfine, ca $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$, carbonilii altor metale $[Fe_3(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$ etc.] şi derivaţii carbonililor (în special de cobalt, ca $[Co(CO)_4]_2Hg$ etc.), catalizatori organometalici, cum ar fi trifenilcrom, dimezitilfier, dimezitilcobalt sau catalizatori organometalici complecşi (trialchilaluminiu-tetraclorură de titan), precum şi alţi catalizatori. Unii catalizatori [$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, complecşi de Pd, titanocen şi alţi derivaţi de ciclopentadienil] polimerizează derivaţii acetilenici la structuri ciclice nebenzoide (ciclobutadienice, ciclooctatetraenice etc.). Se propune un mecanism pentru aceste reacţii.

Reihsfeld, V. O. şi Makoveţki, K. L. Usp. Him., **35**, nr. 7, iul. 1966, p. 1 204—1 231.

Noi sisteme catalitice pentru dimerizarea etilenei şi propilenei. Sistemele catalitice obţinute prin reducerea unei sări de nichel (de exemplu acetilacetonat de nichel) cu un compus organoaluminic conţinînd clor $[Al_2(C_2H_5)_3Cl_3]$ în raport molar minim 1 : 1 polimerizează chiar de la −30°C propilena; la 60°C şi la 10 atm, un catalizator format din 1 mol acetilacetonat de nichel, 45 moli compus organoaluminic şi 16 moli trifenilfosfină polimerizează $5{,}7 \cdot 10^5$ moli propilenă în 2 ore, dînd un produs cu 37% 4-metil-2-pentenă, 26,5% 2-metil-2-pentenă, 17,4% 2-metil-1-pentenă. Etilena este polimerizată cu viteză şi mai mare la 94% butene, din care 95% 2-butenă.

Ewers, J. Angew. Chem., **78**, nr. 11, iun. 1966, p. 593.

Cercetarea activităţii şi selectivităţii unor catalizatori micşti pentru oxidarea selectivă a hidrocarburilor nesaturate pe legătura C—H. Au fost efectuate cercetări pentru studierea influenţei compoziţiei chimice şi pe faze şi a parametrilor electrofizici ai sistemelor binare $MoO_3 - Bi_2O_3$, $MoO_3 - Co_3O_4$, $Sb_2O_4 - SnO_2$ şi a oxizilor de la care s-a pornit asupra oxidării selective a olefinelor pe legătura C—H (C_3H_6, n-C_4H_8, i-C_4H_8) în reacţiile de oxidare, de amonoliză oxidantă şi de dehidrogenare oxidantă a olefinelor. Capacitatea sistemelor cercetate cu diferite compoziţii chimice de a cataliza selectiv oxidarea olefinelor pe legătura C—H nu este legată direct de variaţia emisiunii de electroni în aceste reacţii, care caracterizează proprietăţile electronice ale suprafeţei. Pentru toate cele trei sisteme menţionate, trecerea la compoziţii cu valori ridicate ale conductibilităţii electrice este însoţită de mărirea capacităţii lor de a cataliza oxidarea completă a olefinelor.

Stroeva, S. S., Ghelbstein, A. I., Kulkova, N. V., Şceglova, G. G., Ejkova, Z. I. şi Roghinskaia, Iu. E. Neftehimiia, **6**, nr. 3, mai-iun. 1966, p. 412—422.

Sisteme catalitice pe bază de butillitiu, asigurînd conversii înalte la polimerizarea monomerilor nesaturaţi conţinînd clor. În timp ce catalizatorii de butillitiu, dibutilmagneziu sau iodura de tributildimagneziu realizează conversii la polimerizarea cloroprenului în hexan de maxim 10%, cu butillitiu-iodură de butil se obţin conversii de pînă la 30%, iar cu sistemul catalitic butillitiu — iodură de tributildimagneziu se obţin conversii de peste 90%. Viteza maximă se obţine la raportul concentraţiilor $[Bu_3Mg_2I]$: $[BuLi] = 0{,}5$; sistemul este eterogen. Acelaşi sistem catalitic realizează polimerizarea clorurii de vinil în heptan cu o conversie de peste

50% la polimer cu masă moleculară medie 25 000, față de circa 6 000 cît se obține cu iodură de tributildimagneziu în tetrahidrofuran.

Erusalimski, V. L., Krasnoselskaia, I. G., Mazurek, V. V. și Gasan-Zade, V. G. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **169**, nr. 1, iul. 1966, p. 114–116.

Cercetări asupra catalizatorilor activați pe cale mecanică. Oxidarea oxidului de carbon pe α-Fe_2O_3. Sfărîmarea particulelor și distrugerea rețelelor sînt cauzele modificării acțiunii catalitice a corpurilor solide; cu prelungirea duratei de măcinare, acțiunea catalitică crește pînă la un maxim, după care scade continuu. Urmărindu-se oxidarea oxidului de carbon pe un catalizator de α-Fe_2O_3 tratat într-o moară oscilantă, s-a constatat că aceasta manifestă o acțiune catalitică maximă la o durată de măcinare de 16 ore. Acest efect se manifestă atît la oxidarea oxidului de carbon cu oxigen, cît și la oxidarea lui pe faza solidă (Fe_2O_3). În ambele cazuri alura curbelor conversia CO funcție de durata de măcinare este practic aceeași.
Cu creșterea activității mecanice a catalizatorului scade energia lui aparentă de activare, ca să atingă la 16 ore de măcinare un minim de 8,8 kcal/mol. Cînd durata de măcinare se prelungește, energia de activare crește din nou continuu, ca să se apropie la 200 ore, valoarea energiei de activare a catalizatorului nemăcinat.

Schrader, R. și Iacob, G. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 7, iul. 1966, p. 414–416.

Structura porilor la catalizatori de cracare. Cu ajutorul izotermelor de desorbție cu azot s-a determinat distribuția mărirri porilor la catalizatorii tipici de cracare: silice-alumină și silice-magnezie, cu porozități diferite. Modificările în structura porilor produse prin tratament termic cu aer uscat sau abur au dat informații asupra stabilității relative a structurilor agregatelor. Cu aceste rezultate, precum și cu ajutorul analizei termice diferențiale și de difracție a razelor X se poate explica rolul fluorurii la stabilizarea catalizatorilor de silice-alumină.

Dobres, R. M., Rheame, L. și Ciapetta, F. G. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 2, iun. 1966, p. 174–182.

Determinarea vitezei-limită de curgere a fluxului de catalizator granulat. În urma unor cercetări privitoare la determinarea vitezei-limită de curgere a fluxului de catalizatori avînd formă sferică prin orificii circulare și prin spații inelare situate pe fundul orizontal al aparatelor, au fost scoase la iveală următoarele reguli generale ale acestui proces, indiferent de forma orificiului:

— înălțimea stratului nu are influență asupra vitezei de curgere;

— este posibil ca în calculele vitezei de curgere să se pornească de la ipoteza privitoare la cupola cu descărcare dinamică aplicînd corecția datorită rugozității suprafeței acesteia;

— în regiunea orificiului de descărcare există cea mai mare densitate a particulelor.

Au fost obținute ecuațiile pentru determinarea vitezei, în greutate, a curgerii fluxului de material granulat prin orificii circulare și prin spații inelare. Abaterile valorilor calculate ale coeficientului de debit față de cele calculate nu depășesc 4%. S-a constatat că în cazul cînd viteza relativă în greutate a mișcării materialului în aparat este de 5–6%, coeficientul de debit nu-și schimbă valoarea.

Kurganov, V. M., Gonsales, A. și Karavaev, H. M. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 6, iun. 1966, p. 1–6.

Teoria electronică a catalizei și experimentul

Volkenstein, F. F. Usp. Him., 35, nr. 7, iul. 1966, p. 1 277–1 293.

Alumina: catalizator și suport. XXIX. Deshidratarea celor patru izomeri ai 1-decanolului peste alumină

Schappell, F. G. și Pines, H. J. Org. Chem., **31**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 735–1 746.

Dehidrogenarea catalitică a compușilor alchilaromatici

Artamonov, A. A., Balandin, A. A., Marukian, G. M. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **168**, nr. 6, iun. 1966, p. 1 311–1 314.

Alchilarea benzenului și a toluenului cu alchene C_3– C_{12} în prezența aluminiului

Șuikin, N. I., Pozdniak, N. A. și Dobrînina, T. P. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 7, iul. 1966, p. 1 241–1 243.

Rolul hidrogenului la dehidrogenarea ciclohexanului pe platină

Druz, V. A., Utegulov, N. I. și Sokolski, D. V. J. Fiz. Him., **40**, nr. 7, iul. 1966, p. 1 483–1 487.

Mecanismul reacției de oxidare în fază lichidă a compușilor organici de către oxigenul molecular pe catalizatori solizi

Ioffe, I. I., Klimova, N. V. și Makrousova, I. J. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **169**, nr. 2, iul. 1966, p. 389–392.

Grupe funcționale pe suprafețe de corpuri solide

Boehm, H. P. Angew. Chem., **78**, nr. 12, ian. 1966, p. 617–628,

Influența diferiților promotori asupra catalizatorilor de oxid de crom, oxid de aluminiu, exemplificată pe exemplul dehidrociclizării *n*-hexanului

Vieweg. H. G., Nowak, S., Könnecke, H. G., Nicolescu, I. V. și Spinzi, W. Erdöl Kohle, **19**, nr. 6, ian. 1966, p. 414–417.

CINETICĂ

Degradarea hidrolitică a tripolifosfatului de sodiu în soluții concentrate și în prezență de ioni străini. S-au determinat viteza de degradare a tripolifosfatului în soluții concentrate în condiții similare celor în suspensii de detergenți, influența ionilor de metal prezenți în apă în mod obișnuit și influența agenților de chelatare. S-a constatat că viteza de degradare a tripolifosfatului în soluții concentrate urmează o cinetică de ordinul întîi și crește exponențial cu concentrația totală de solide sau de ioni de sodiu. Produsele de degradare conțin în mod disproporționat mai mult pirofosfat cînd concentrația crește. Această anomalie poate fi explicată prin dependența produselor de degradare de modul în care reacționează mai departe complexul activat de tripolifosfat format intermediar în mică măsură. Cationii polivalenți au o influență redusă asupra vitezei de degradare în soluții concentrate ca și în soluții diluate.

Shen, C. Y. și Dyroff, D. R. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 5, nr. 2, iun. 1966, p. 97–100.

Factori parțiali de viteză pentru nitrarea nitrobenzenului. Folosind cromatografia de gaze, se redetermină raportul izomerilor la nitrarea cu acid sulfuric (25 ml) – acid azotic (0,005 moli) a nitrobenzenului (0,01 moli) obținîndu-se următoarele valori: la 0°C, *o*-dinitrobenzen 4,75%, *m*-dinitrobenzen 93,9%, *p*-dinitrobenzen 1,39%; la 25°C, *o*-dinitrobenzen 6,12%, *m*-dinitrobenzen 91,8%, *p*-dinitrobenzen 2,06%; la 40°C *o*-dinitrobenzen 6,74%, *m*-dinitrobenzen 90,9%, *p*-dinitrobenzen 2,35%. Combinarea raporturilor izomerice cu vitezele relative de nitrare duce la următorii factori parțiali de viteză la 25°C în amestecuri de acizi:

$$f_o^{NO_2} = 1{,}08.10^{-8}\ f_m^{NO_2} = 16{,}2.10^{-8},\ f_p^{NO_2} = 0{,}726.10^{-8}.$$

Mésure, A. D. și Tillett, J. G. J. Chem. Soc., B, nr. 7, iul. 1966, p. 669–671.

Mecanismul polimerizării formaldehidei gazoase. Pe baza măsurărilor cinetice ale polimerizării formaldehidei gazoase, se propune un mecanism în care etapa inițială este reacția formaldehidei cu centrul activ de pe peretele reactorului (cuarț), iar etapa intermediară este polimerizarea pe perete, centrele active devenind treptat prinse în matricea polimerului, cu scăderea continuă a constantei de viteză k_t (efect de gel extrem). Pe măsură ce centrele active devin virtual inaccesibile, k_t devine neglijabil; ca reacții de terminare sînt posibile fie transformarea centrelor active în radicali captivi, fie reacția a două molecule de polimer cu formare de apă. Centrele active din perete pot fi defecte de rețea sau impurități din monomer (apă, metanol) adsorbite instantaneu.

Boyles, J. G. și Toby, S. J. Polymer Sci. B, 4, nr. 6, iun. 1966, p. 411–416.

CHIMIE ANORGANICĂ

Borura ternară Mn_2AlB_2. Un compus nou, borura de aluminiu şi mangan, Mn_2AlB_2, a fost preparat prin topirea simultană a manganului şi borului în exces de aluminiu topit. Borura de aluminiu şi mangan cristalizează în sistemul ortorombic, avînd parametrii de reţea: $a = 2{,}92$ Å, $b = 11{,}08$ Å şi $c = 2{,}89$ Å, în grupa spaţială C222. Atomii de bor sînt aranjaţi în lanţ, fiecare atom de bor fiind înconjurat de şase atomi de mangan, aşezaţi în colţurile unei prisme trigonale. Noul compus este feromagnetic.

Becher, H. J., Krogmann, K. şi Peisker, E. Z. Anorg. Allg. Chem., **344**, nr. 3–4, mai 1966, p. 140–147.

Diagrama de stare a sistemului $2\,CaO.Fe_2O_3 - MgO$. S-a studiat sistemul $2\,CaO.Fe_2O_3 - MgO$ cu ajutorul analizei termice, încălzind amestecul de oxizi pînă la punctul lichidus şi apoi răcind brusc sistemul. S-a construit diagrama de stare şi s-au determinat roentgenografic atît compoziţia fazelor, cît şi domeniile de existenţă a fazelor cristaline. Sistemul studiat este un sistem simplu de două componente cu un eutectic, format din 90,7% greutate $2\,CaO.Fe_2O_3$ şi 9,3% greutate MgO. Eutecticul cristalizează la temperatura de $1\,374 \pm 5$°C.

Kapralik, I. Chem. Zvesti, **20**, nr. 6, 1966, p. 452–457.

Determinarea suprafeţei specifice a gelurilor de aluminiu prin cîteva metode bazate pe adsorbţie. S-a cercetat influenţa anionului sării corespunzătoare de aluminiu asupra formării şi suprafeţei specifice a gelului de aluminiu. Suprafaţa specifică a gelurilor s-a determinat prin metode bazate pe adsorbţie (dinamică, cu clorură cuprică, cu iod). S-au studiat probe de geluri obţinute prin acţiunea amoniacului asupra soluţiilor următoarelor săruri de aluminiu: *1)* $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, *2)* $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, *3)* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$, *4)* $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, *5)* $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, *6)* $Al(CH_3COO)_3$, *7)* $AlNa(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, *8)* $Al(H_2PO_4)_3$. Rezultatele obţinute au demonstrat dependenţa suprafeţei specifice a gelurilor de aluminiu în funcţie de anionul sării de aluminiu folosite în reacţia de formare a gelului.

Wozniczek, H. Przemysl Chem., **45**, nr. 6, iun. 1966, p. 310–313.

Asupra mecanismului oxidării la temperatură înaltă a metalelor şi aliajelor

Brükman, A., Mrowec, St. şi Werber, T. Z Physik. Chem. (Frankfurt), **231**, nr. 5/6, mai-iun. 1966, p. 375.

SUBSTANŢE PURE—SEMICONDUCTOARE

Influenţa unor factori asupra valorii şi distribuţiei tensiunilor interne reziduale în procesul de cristalizare a monocristalelor de germaniu. În procesul de creştere a monocristalelor de germaniu creşterea vitezei de rotaţie duce la creşterea valorii tensiunilor reziduale. Monocristale cu tensiunile reziduale cele mai scăzute s-au obţinut în mediu de argon, iar cu cele mai ridicate — în vid. Creşterea tensiunilor reziduale se mai poate datora măririi peste anumite limite a diametrului cristalelor, ca şi prezenţei unor impurităţi (de exemplu Sb).

Bessonova, N. V., Kapustina, G. Z., Levinson, D. I., Romaniuc, A. I. şi Şeihet, E. G. Neorgan. Materiali, **2**, nr. 6, iun. 1966, p. 966–972.

Despre obţinerea metalelor de înaltă puritate prin rafinare cu ajutorul amalgamelor. Metoda rafinării electrolitice cu amalgam în vederea obţinerii unor metale de înaltă puritate se poate aplica cu succes pentru purificarea zincului, plumbului, cadmiului, bismutului, indiului. A fost elaborată construcţia unor celule industriale de rafinare cu amalgam şi s-au stabilit experimental curbele potenţialelor anodice şi cationice în soluţiile unor metale (Cu, Bi, Fe, Zn, Sn, Pb) supuse rafinării cu amalgam, precum şi parametrii regimului de rafinare.

Fulman, M. I., Sokratova, L. A. şi Şkuratova, L. I. Ţvetn. Metalli, **39**, nr. 6, iun. 1966, p. 39–44.

Transferul de masă în tehnologia semiconductoarelor. Fabricarea materialelor semiconductoare prezintă în multe cazuri aspecte diferite de cele ale tehnologiei chimice uzuale datorită atît purităţii acestor substanţe cît şi cantităţilor ce se manipulează. După o trecere în revistă a anumitor faze tehnologice caracteristice materialelor semiconductoare, se analizează transferul de masă la interfaţa gaz-solid, precum şi fenomenele de oxidare şi de difuziune care apar în practica industrială la aceste materiale.

Grove, A. S. Ind. Eng. Chem., (Intern. Edition), **58**, nr. 7, iul. 1966, p. 48–55.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Tendinţe în tehnologia clorurii de potasiu. Se analizează diferite variante tehnologice de obţinere a clorurii de potasiu şi tendinţele de perspectivă ale acestor tehnologii în vederea obţinerii unui îngrăşămînt cît mai ieftin. În funcţie de natura şi de concentraţia materiilor prime folosite se analizează apoi procesele de cristalizare a clorurii de potasiu, problema recuperării căldurii, problema valorificării soluţiilor rezultate de la cristalizare, prin extracţie selectivă sau prin alte procedee, şi măsurile care trebuie luate pentru controlul economic al fabricaţiei.

Buelhler, D. J. şi Waston, G. N. Phosphorus Potassium, nr. **23**, iun.-iul. 1966, p. 36–44.

Optimizarea proiectului unui ciclu de sinteză a NH_3. II. Optimizarea economică a ciclului. S-au evaluat condiţiile optime pentru proiectarea unei instalaţii pentru sinteza amoniacului în stare lichidă. Au fost propuse funcţii de cost pentru diferitele părţi constitutive ale ciclului, urmărindu-se o reducere la minimum a cheltuielilor totale, la o producţie dată.
Cu ajutorul programului de calcul adoptat se pot dimensiona aparaturile din instalaţie şi se poate evalua starea fluxurilor din diferitele secţii. El permite, de asemenea, obţinerea valorilor pentru funcţiile obiective pentru fiecare grupă fixată de valori ale parametrilor operativi mai importanţi.
Calculele au fost efectuate pentru diverse combinări ale acelor parametri care corespund aşa-numitului „program factorial centrat", cu două niveluri pentru orice parametru, în afara punctului central.

Cappelli, A., Dente, M., Buzzi-Ferraris, G. şi Colombo, G. Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 7, iul. 1966, p. 702–705.

Mărirea conversiei amoniacului la oxidarea catalitică cu oxigen atmosferic sub presiune

Atroşenko, V. I., Karavaev, M. M., Zasorin, A. P., Iarkovaia, V. A., Golius, L. M., Borodavka, P. P., Abrosimova, A. M. şi Ivahnenko, M. T. Ukr. Him. J., **32**, nr. 6, iun. 1966, p. 665–670.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Utilizarea schimbătorilor de ioni în hidrometalurgie. Se arată bazele teoretice ale utilizării schimbătorilor de ioni în hidrometalurgie, aplicaţiile actuale ale procedeelor cu schimbători de ioni folosite pentru extragerea unei serii de metale şi o analiză economică a procesului.

Stamberg, K. şi Procháska, J. J. Chem. Listy, **60**, nr. 6, iun. 1966, p. 770–782.

Prelucrarea ilmenitelor egiptene prin procedeul combinat de zgurificare şi clorurare. Ilmenitele egiptene, cu un conţinut de 41–45% TiO_2, s-au topit reducător într-un cuptor Tammann, cu oxid de calciu şi cărbune, la temperatura de 1 100–1 200°C. A rezultat ferotitan şi o zgură titaniferă cu un conţinut de circa 73% TiO_2. Zgura s-a brichetat cu cărbune şi s-a clorurat, randamente maxime în tetraclorura de titan (97%) obţinîndu-se la o temperatură de 1 000°C.

Ramal Hussein, M. şi Saba, A. A. E. Neue Hütte, **11**, nr. 6, iun. 1966, p. 338–341.

Despre reducerea tetraclorurii de germaniu cu hidrogen pe suprafeţe încălzite. S-a cercetat cinetica formării depunerilor policristaline de germaniu în procesul de reducere a tetraclorurii de germaniu cu hidrogen pe o suprafaţă încălzită (la 940°C). S-au tras diagramele variaţiei randamentului de depunere în funcţie de durata experienţei, de viteza de trecere a hidrogenului, de excesul de hidrogen şi de temperatură.

Petrusevici, I. V., Niselson, L. A. şi Beliaev, A. I. Neorgan. Materiali, 2, nr. 6, iun. 1966, p. 1 105–1 109.

Comportarea termică a bioxidului de germaniu. Se studiază, prin colorimetrie diferenţială dinamică, comportarea termică a celor două forme cristaline ale bioxidului de germaniu: forma tetragonală, de temperatură joasă, şi forma hexagonală, de temperatură înaltă, cu temperatura de transformare de 1 033 ± 10°C. Mici cantităţi de litiu măresc viteza de transformare. Se determină entalpia şi entropia de transformare (5,05 ± 0,6 kcal. mol^{-1}, 3,5 ± 0,5 u.e.) şi entalpia de topire (4,1 ± 0,5 kcal.mol^{-1}) la temperaturile respective. Se extrapolează pentru entropia-standard a bioxidului de germaniu tetragonal la 298°K valoarea de 9,7 ± 0,7 u.e.

Newns, G. R. şi Hanks, R. J. Chem. Soc., A, nr. 7, iul. 1966, p. 954–957.

Derivaţi organici ai germaniului. III. Sinteza alcoxigermanilor din oxizi organogermanici

Mehrotra, R. C. şi Mathur, S. J. Organometal. Chem., 6, nr. 1, iul. 1966, p. 11–16.

RADIOCHIMIE

Studiul cu atomi marcaţi al extracţiei metalelor. Cu ajutorul atomilor marcaţi a fost studiată influenţa diverşilor parametri asupra coeficienţilor de distribuţie ai Sn (IV), Te (IV), Sb (V) şi Pa (V) între soluţia clorhidrică a clorurilor lor şi diferiţi dizolvanţi organici. Drept dizolvanţi organici au fost folosiţi: alcooli, cetone, eteri şi esteri. S-a urmărit în special influenţa concentraţiei în acid clorhidric asupra coeficientului de distribuţie între cele două faze.

Radeglia, R. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 231, nr. 5/6, mai-iun.1966, p. 329–339.

Formarea de gaze la distribuţia radiativ-oxidativă a poli-ε-caprolactamei. Folii de poli-ε-caprolactamă au fost supuse radiaţiei γ a unor surse de ^{60}Co de 70 000 şi 1 650 g ech. la 30°C, analizîndu-se prin cromatografie de gaze produsele volatile separate, la grade maxime de transformare de 10%. Produsele principale sînt hidrogenul şi oxidul de carbon; valoarea G_{H_2} este 1 atît pentru radioliză cît şi pentru oxidarea radiativă la doze de la 0,4 la $5{,}0.10^{18}$ eV/g.min, în timp ce G_{CO}, care este 0,3 pentru radioliză şi 0,6 pentru oxidarea radiativă, creşte la 0,9 la aceeaşi mărire a dozei. Procesele sînt influenţate de temperatură. Stabilizarea poli-ε-caprolactamei cu 0,5–3% antioxidant nu modifică valorile G_{H_2}, dar coboară în mod sensibil cantitatea de oxid de carbon formată la oxidare radiativă.

Brodski, A. I., Fomenko, A. S., Darieva, E. P., Abramova, T. M., Galina, A. A. şi Furman, E. G. Ukr. Him. J., 32, nr. 6, iun. 1966, p. 549–554.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă metodă de sinteză a acidului lactic. Oxidarea propilenei cu N_2O_4 lichid (raport molar 1 : 4), la 15–20°C, duce, cu randament de 85%, la acid α-nitratopropionic, care este hidrolizat în prezenţa acidului clorhidric concentrat pe schimbători de ioni KY-2, cu formare de acid lactic. Conversia acestei faze atinge practic 100% la 50°C în 1,5 ore. Separarea acidului lactic obţinut ca acid polilactic se face prin esterificare cu metanol (randament 83–85%), urmată de hidroliză. Randamentul global faţă de propilenă atinge 75%. Se propune un mecanism prin intermediul nitrozonitratului propilenei, trecînd în oxima aldehidei α-nitratopropionice.

Ustavşikov, B. F., Podgornova, V. A. şi Farberov, M. I. Dokl. Akad. Nauk SSSR 168, nr. 6, iun. 1966, p. 1 335–1 337.

Reacţiile de oxidare a tetrafluoretilenei şi produsele lor. I. Autooxidarea. Autooxidarea tetrafluoretilenei cu oxigen molecular la temperaturi cuprinse între −80 şi +20°C, la presiuni de pînă la 15 atm, este completă în circa două săptămîni (la −10°C şi 13 atm); în prezenţa urmelor de ozon reacţia este mult mai rapidă şi se poate încheia în cîteva minute, la concentraţii de peste 0,5% în oxigen.
Reacţia decurge în raport molar aproximativ 1 : 1, formîndu-se un copolimer cu caracteristici de elastomer, cu structura $(CF_2-CF_2-O-O)_n$, puternic exploziv, alături de mici cantităţi de tetrafluoretilenoxid, fluorură de carbonil şi perfluorciclopropan.

Gozzo, F. şi Camaggi, G. Tetrahedron, 22, nr. 6, iun. 1966, p. 1 765–1 770.

Obţinerea izomerilor trimetilbenzenului. Au fost studiate reacţia de redistribuire intermoleculară a grupelor metilice ale xilenilor în prezenţa silicaţilor de aluminiu sintetici, precum şi influenţa diferiţilor factori asupra acestui proces; s-a constatat că, în cazul condiţiilor optime, adică la temperatură de 450°C, presiune 15 atm şi viteză de alimentare a materiei prime de 0,5 h^{-1}, randamentul de izomeri ai trimetilbenzenului raportat la materia primă introdusă în reacţie este de 22,4–23,3% greutate, din care 5,6–5,8% mesitilenă, 15,7–16,3% pseudocumol şi 1,1–1,2% hemimelitol. Selectivitatea reacţiei de disproporţionare ajunge la 86%. S-a stabilit că rectificarea amestecului de izomeri ai trimetilbenzenului cu ajutorul unei coloane avînd eficacitate echivalentă cu 40–50 talere teoretice şi la un factor de reflux de 25 : 1–30 : 1 permite să se obţină pseudocumol de puritate 96–97% şi mesitilenă de puritate circa 90%.

Aliev, S. M., Ismailov, R. G., Mamedaliev, G. M. şi Guseinov, N. I. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 6, iun. 1966, p. 10–13.

Separarea şi recuperarea trietilaluminiului din α-olefine normale. Studiind reacţiile între trietilaluminiu ($AlEt_3$) şi etilenă, la presiuni ridicate (100–200 atm) şi temperaturi moderate (100–150°C), Ziegler şi colaboratorii au observat formarea unor derivaţi ai $AlEt_3$ cu masă moleculară mare, care, în condiţii adecvate de lucru (catalizator, temperatură şi presiune), pot fi transalchilaţi cu etilenă, formînd o serie de α-olefine normale, cu simultana regenerare a $AlEt_3$. Întrucît separarea şi recuperarea $AlEt_3$ din produsul transalchilat creează anumite dificultăţi, Ziegler foloseşte o tehnică specială de complexare cu fluoruri de metale alcaline. Se descriu tehnica de complexare a lui Ziegler, precum şi modificările propuse la această metodă. Se arată că $AlEt_3$ poate fi separat de α-olefine normale prin complexare cu KF sau $KAlEt_3F$ (1 : 1), cînd rezultă un complex KAl_2Et_6F (1 : 2), insolubil în olefine, de care poate fi separat prin filtrare. Prin descompunerea acestui complex rezultă apoi 1 mol de $AlEt_3$ şi 1 mol de $KAlEt_3F$, care pot fi recirculaţi. Olefinele pot fi distilate în prezenţa complecşilor 1 : 1 sau 1 : 2 fără ca să se formeze olefine *cis-trans* sau de tip viniliden, întrucît temperatura este suficient de joasă ca să nu aibă loc descompunerea complexului 1 : 2.

Tucci, E. R. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 5, nr. 2, iun. 1966 p. 161–165.

Chimia piridazin-*N*-oxizilor monosubstituiţi în poziţia 3 şi disubstituiţi în poziţia 3,6. Datorită efectului polar al atomilor de azot, piridazina este foarte rezistentă la substituţiile cu ajutorul reactivilor electrofili. În cazul piridazin-*N*-oxidului însă, din cauza localizării electronilor pe scheletul de atomi de carbon, substanţa este reactivă faţă de agenţi electrofili.
S-a efectuat un studiu sistematic al derivaţilor de substituţie a nucleului piridazinic *N*-oxidat care pot fi obţinuţi din materii prime uşor accesibile, şi anume s-au studiat cîţiva derivaţi monosubstituiţi în poziţia 3 şi disubstituiţi în poziţia 3 şi 6 (simetric şi asimetric). S-a constatat că grupa *N*-oxid permite nitrarea şi halogenarea ciclului pirazinic, activînd totodată substituenţii prezenţi. Aceste grupe, respectiv aceşti atomi, pot fi înlocuiţi cu uşurinţă ducînd la o serie întreagă de noi derivaţi ai piridazinei.

Rosseels, G. Ind. Chim. Belge, 31, nr. 7, iul. 1966, p. 668–680.

Interacţiunea diclorurilor acidului benzendisulfonic, clorurii de aluminiu şi benzenului. În condiţiile în care clorura acidului benzensulfonic, hidrocarburile aromatice

şi clorura de aluminiu dau ca singure produse organice de reacţie diarilsulfone, cele trei dicloruri ale acizilor benzendisulfonici dau atît produse de sulfonare (disulfonă şi clorura acidului fenilsulfonilbenzensulfonic), în ordinea $m > p > o$, cît şi de reducere la acid fenilsulfonilbenzensulfinic şi acid benzendisulfinic, în ordinea $o > m > p$. Din studiul comportării în condiţii similare a clorurilor acidului fenilsulfonilbenzensulfonic rezultă sulfonarea în ordinea $m > p > o$ şi reducerea la acizii sulfinici corespunzători, în ordinea $o > p > m$, cu formare simultană de clorbenzen. Se sugerează că procesul de reducere implică echilibrul:

$$ArSO_2Cl \cdot AlCl_3 \rightleftarrows ArSO_2 \cdot AlCl_2 + Cl_2$$

Dart, E. C., Holt, G. şi Jeffreys, K. D. J. Chem. Soc., **C**, nr. 14, iul. 1966, p. 1 284–1 287.

Unele probleme teoretice şi practice cu privire la folosirea reactivilor organici în analiza chimică. X. Cercetarea unor complecşi ai *o*-chinondioximei cu metale de tranziţie. Au fost stabilite compoziţia şi structura complecşilor *o*-chinondioximei cu unele metale bivalente (MeA_2, unde Me = Fe, Co, Ni, Cu etc.), stabilitatea acestora, precum şi proprietăţile lor magnetice.
Cercetările efectuate au arătat că aceşti complecşi ai *o*-chinondioximei au compoziţia şi structura analoge celor ale altor chelaţi ai dioximei.

Burger, K. şi Ruff, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **49(1)**, 1966, p. 1–10.

Constantele de stabilitate ale complecşilor de EDTA în medii puternic acide

Caletka, R., Kyrs, M. şi Rais, J. J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 760–1 761.

Proprietăţile optice rotatorii ale dicetopiperazinelor

Balasubramanian, D. şi Wetlaufer, D. B. J. Am. Chem. Soc., **88**, nr. 14, 20 iul. 1966, p. 3 443–3 450.

Izobutilamidele acidului 7-fenilhepta-2,4-dienoic, acidului 7-fenilhepta-2,4,6-trienoic şi acidului *p*-(2-feniletil)benzoic

Meisters, A. şi Wailes, P. C. Australian J. Chem., **19**, nr. 7, iul. 1966, p. 1 215–1 220.

Dehidroclorurarea unor derivaţi alchil-β-dicloroetilciclohexanici

Sadîhov, Ş. G., Ahmedov, Ş. T., Salimov, M. A., Soldatova, V. A., Mustafaeva, S. K., Sultanov, B. Iu., Sadîhov, A. K. şi Zavialov, Iu. M. Azerb. Neft. Hoz., **45**, nr. 6, iun. 1966, p. 41–43.

Dialchili-nichel stabilizaţi

Wilke, G. şi Herrmann, G. Angew. Chem., **78**, nr. 11, ian. 1966, p. 591.

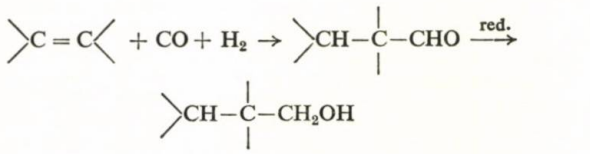
PETROCHIMIE

Sinteza alcoolilor din produse petrochimice. Se descriu procedeele utilizate în ultimii ani în vederea obţinerii, la scară industrială, a alcoolilor alifatici inferiori şi superiori, folosind ca materie primă produse petrochimice. Procedeele sînt împărţite în trei categorii, şi anume:

1. Procedee bazate pe reacţia de hidratare (directă sau indirectă) a olefinelor.

2. Procedee bazate pe diferite reacţii de sinteză ale alcoolilor, ca:

a) reacţia de hidroformilare catalitică a olefinelor cu oxid de carbon şi hidrogen, după metoda Roelen:



b) sinteza Reppe din olefine, oxid de carbon şi apă:

$$R{-}CH = CH{-}R' + CO + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow \begin{cases} R{-}CH_2{-}CHR'{-}CH_2OH \\ R'{-}CH_2{-}CHR{-}CH_2OH \end{cases} + 2\,CO_2$$

c) sinteza Ziegler din alchilialuminiu:

$$AlR_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow Al(OR)_3 \xrightarrow{H_2O} Al_2O_3 + ROH$$

3. Procedee bazate pe oxidarea alcanilor.
Sînt redate schemele tehnologice de principiu, catalizatorii folosiţi, cît şi condiţiile în care se obţin randamentele maxime.

Kropf, H. Chem.-Ing.-Tech., **38**, nr. 8, aug. 1966, p. 837.

Compoziţia structurală pe grupe a materiei prime din petrol pentru fabricarea negrului de fum activ. În urma cercetărilor s-a stabilit compoziţia structurală pe grupe a uleiului verde şi a unor noi materii prime din petrol pentru fabricarea negrului de fum. Astfel, noile materii prime, cum sînt motorina din procesele termice, extractul de motorină şi motorina de la cracarea catalitică la temperaturi ridicate, sînt constituite în cea mai mare parte din hidrocarburi cu structuri tri-, tetra- şi pentaciclice. Aceste produse, pe lîngă hidrocarburi aromatice, conţin şi hidrocarburi hidroaromatice şi compuşi de sulf (de la 20 la 40%). Compuşii policiclici sînt caracterizaţi prin catene laterale scurte, iar o dată cu creşterea gradului de ciclizare numărul atomilor de carbon în catenele laterale scade de la 3–4 la 1–2. O mare parte din grupele CH_3 este legată direct de catena ciclică. În compoziţia uleiului verde intră în special hidrocarburi naftalinice şi fenantrenice. În acest produs, în mod practic, lipsesc hidrocarburile hidroaromatice. Numărul de atomi de carbon din catenele laterale ale hidrocarburilor aflate în uleiul verde este 3,4–3,8. Uleiul verde conţine hidrocarburi cu un grad ridicat de nesaturare.
Din noile materii prime se poate obţine negru de fum cu randamente tot aşa de ridicate ca şi din uleiul verde.

Abaeva, B. T., Okinşevici, N. A., Agafonov, A. V., Golubenkova, N. S. şi alţii. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 6, iun. 1966, p. 13–18.

Influenţa compuşilor cu azot asupra hidrocracării unor amestecuri de hidrocarburi bogate în parafine. A fost studiată influenţa compuşilor cu azot asupra hidrocracării, pe diferiţi catalizatori, a unui amestec de hidrocarburi cu un conţinut ridicat în parafine. S-a constatat că la catalizatori activi, puternic acizi, bazele cu azot cauzează o diminuare a cracării, formînd mai puţine produse de cracare de molecularitate mică; totodată au loc mai puţine reacţii de izomerizare. Formarea de produse de cracare izomere se poate menţine însă chiar în prezenţa unor compuşi cu azot, dacă se adaugă substanţe ce pot lega acidul clorhidric.
Obţinerea unor produse de cracare cu catene cît mai puţin ramificate este favorizată de folosirea unor catalizatori cu puţine funcţii acide şi de prezenţa unor compuşi cu azot în sistemul de reacţie, precum şi de presiuni ridicate.
Se arată rezultatele obţinute la hidrocracarea unui amestec de parafine, cu masă moleculară medie 350, obţinut la sinteza Fischer-Tropsch, a unei parafine brute obţinute la fabricarea unor uleiuri lubrifiante, cu masă moleculară medie 850, precum şi a unui produs rezultat de la hidrogenarea cărbunilor bruni, cu masă moleculară medie 560.

Welker, J. Chem. Tech. (Berlin), **18**, iul. 1966, p. 397–400.

Alchilarea fenolului cu hidrocarburi nesaturate în prezenţa unor catalizatori solizi. În majoritatea cazurilor, pentru prepararea alchilfenolilor se utilizează acid sulfuric, acid benzensulfonic, clorură de aluminiu, acid fosforic etc. Alchilarea fenolului cu hidrocarburi nesaturate în prezenţa catalizatorilor acizi are însă o serie de neajunsuri. În legătură cu aceasta au fost făcute încercări de alchilare a fenolului cu hidrocarburi nesaturate pe scară de laborator, folosindu-se drept catalizator alumosilicat sau cationit KU-2. Acestea au permis să se găsească condiţiile optime de alchilare în cazul folosirii hidrocarburilor nesaturate conţinute într-un distilat polimerizat şi într-o fracţiune de petrol lampant de la cracarea termică. Randamentul de alchilfenol obţinut cu cationitul KU-2 a fost cu 14% mai redus decît cel obţinut cu ajutorul catalizatorului din silicat de aluminiu. Încercările de alchilare efectuate într-o instalaţie-pilot cu funcţionare continuă au confirmat rezultatele obţinute pe scară de laborator într-o autoclavă. Aditivul BFK pentru uleiuri obţinut din alchilfenolii sintetizaţi după metoda menţionată a dat rezultate bune în ceea ce priveşte proprietăţile detergente şi anticorosive.

Orudjeva, I. M. şi Gasamov, D. G. Azerb. Neft. Hoz. **45**, nr. 6, iun. 1966, p. 39–40.

Obținerea hidrocarburilor aromatice prin extracție cu dizolvant la temperaturi obișnuite. Prin extracția în contracurent într-o coloană prevăzută cu mai multe trepte, cu o soluție apoasă conținînd 10—20% *N*-metilpirolidonă, se pot extrage din fracțiunile petroliere provenite din reformare sau din piroliză benzenul, toluenul și xilenii, cu un randament de peste 95%. Instalația este confecționată din oțel obișnuit și constă dintr-un extractor, o coloană pentru separarea pentanului și o coloană pentru separarea soluției de *N*-metilpirolidonă de amestecul de hidrocarburi aromatice. Consumurile de utilități sînt foarte reduse în comparație cu alte procedee de extracție.

Guccione, E. Chem. Eng., **73**, nr. 14, iul. 1966, p. 78—81.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Butilenglicolii — noi dizolvanți selectivi pentru hidrocarburile aromatice. S-a constatat că butilenglicolii pot servi ca dizolvanți selectivi pentru hidrocarburile aromatice, respectiv ca agenți de extracție pentru aceste hidrocarburi. Proprietățile fizice ale noilor dizolvanți satisfac toate condițiile cerute dizolvanților selectivi ai hidrocarburilor aromatice. Astfel, au o temperatură de fierbere ridicată, o temperatură de congelare scăzută și o densitate mare. Ei nu sînt corosivi sau toxici și au o capacitate dizolvantă și selectivă relativ mare. Selectivitatea lor poate fi mărită prin metoda obișnuită, adică prin adăugare de apă. Butilenglicolii pot fi regenerați de repetate ori pentru a fi din nou folosiți la extracții. Regenerarea se face prin distilarea hidrocarburilor din dizolvant cu vapori de apă, după care dizolvantul își menține practic neschimbate proprietățile de extracție. Îndepărtarea urmelor de dizolvant din extract și rafinat se poate face cu apă, întrucît în aceasta butilenglicolii se dizolvă ușor.

Pokorskii, V. N. și Grișcenko, N. F. Neftepererabotka i Neftehimiia, nr. 6, 1966, p. 30—33.

Hidroclorurarea metanolului la clorura de metil în prezență de catalizator în pat fix. Clorura de metil, o materie primă de bază în fabricarea polimerilor siliconici, se poate obține în stare pură prin hidroclorurarea metanolului în prezență de catalizatori. Cercetările efectuate într-un reactor tubular de sticlă folosind drept catalizatori un amestec de silicagel — alumină în proporții de 88—12 și γ-alumină au dus la stabilirea influențelor pe care le au următorii factori pentru obținerea unor randamente optime: presiunea, temperatura, natura catalizatorului, proporția dintre reactanți, durata de contact etc. Randamente optime se obțin cu γ-alumină la temperaturi de pînă la 390°C.

Thyagarajan, M. S., Kumar, R. și Kuloor, R. N. Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., 5, nr. 3, iul. 1966, p. 209—213.

Evoluția poziției acetilenei în industria chimică organică. După o trecere în revistă a utilizărilor principale ale acetilenei se face o analiză a noilor metode pentru obținerea acesteia și a noilor domenii de utilizare ce se întrevăd pentru acetilenă, care în unele fabricații a fost în ultimul timp înlocuită de etilenă. Printre noile utilizări se menționează ciclooctatetraena, obținerea acidului acrilic din acetilenă și oxid de carbon, obținerea eterului etilvinilic din acetilenă și etanol, precum și vinilarea cu ajutorul acetilenei a acizilor grași, a amidelor și a aminelor terțiare.

Beduneau, H. Rev. Prod. Chim., **69**, nr. 1 346, iun. 1966, p. 287—294

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

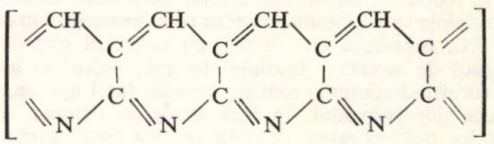
Polimerizarea nucleelor aromatice. X. Polimerizarea benzenului la oligomeri de *p*-polifenil de către bioxid de azot — clorură de aluminiu. Sistemul catalitic NO_2 — $AlCl_3$ polimerizează benzenul la oligomeri de *p*-polifenil cu masă moleculară 450—550. Reacția este favorizată de raporturile $AlCl_3$: NO_2 minimum 2, timpi lungi de reacție (peste 20 ore) și temperaturi înalte (reflux). Polimerii conțin mici cantități de grupe clor, aminice, hidroxil și carboxil. Fracțiunea solubilă în benzen (40—70%) are în medie 4—6 unități fenilen în catenă. În condiții ușor diferite (raport $AlCl_3$: NO_2 aproximativ 1, temperatura 10—15°C) produsul principal este nitrobenzenul (82%), formîndu-se sub 5% polimer. Modificarea ordinii de adăugare a reactanților duce, de asemenea, la nitrobenzen.

Kovacic, P. și Hopper, R. J. J. Polymer Sci. A-1, 4, nr. 6, iun. 1966, p. 1 445—1 462.

Polimerizarea α-cloracroleinei. Polimerizarea radicalică a α-cloracroleinei în prezența sistemelor redox ($K_2S_2O_8$ — $AgNO_3$) duce la formarea de legături carbon-carbon, polimerii avînd mase moleculare 68 000—76 000, cu un conținut de 60% în grupe aldehidice. Prin polimerizarea ionică în prezența $FeCl_2$ și polimerizarea cu peroxid de hidrogen se obțin oligomeri (n = 7—11) cu legături 1,2 și 1,4. Prin iradiere cu radiații ultraviolete în prezența sensibilizatorilor se obțin polimeri cu masa moleculară peste 70 000 (n = 300), conținînd și structuri ciclice.

Beliaev, V. I., Annenkova, V. Z., Ugriumova, G. S. și Ivanova, L. T. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 7, iul, 1966, p. 1 251—1 254.

Unii polimeri ai acetilenelor substituite. Se polimerizează propiolatul de metil, propiolamida și cianacetilena în prezență de trietilamină, la temperatura camerei, obținîndu-se polivinilene cu proprietăți de conductivitate și de rezonanță de spin electronic caracteristice unor sisteme policonjugate cu electroni neîmperecheați delocalizați peste întreaga catenă. Policianacetilena are structura probabilă celei obținute din tratarea poliacrilonitrilului:



și posedă proprietăți apropiate de semiconductoare (E_g = 3,18 eV, concentrație de spin electronic 1.10^{18} g^{-1}); din cauza masei moleculare joase, este însă casantă și nepre-lucrabilă.

MacNulty, B. J. Polymer, 7, nr. 6, iun. 1966, p. 275—281.

Polimeri conținînd ferocen. O reinvestigare a polirecombinării ferocenului. S-a realizat polirecombinarea ferocenului (0,322 moli) prin încălzirea sub azot cu peroxid de *terț*-butil (0,403 moli) la 205°C, în condiții în care încorporarea produselor volatile în polimer este minimalizată. Se obțin polimeri, cu 10—25% randament, cu mase moleculare 4 000—8 000, dar cu compoziție elementară diferită de a unor poliferocenili. Analiza elementară și cea spectroscopică, precum și izolarea de diferocenilmetan și ferocenilmetil-*terț*-butileter indică o structură în care segmente scurte de poliferocenil sînt legate prin punți metilen și eterice. Aceste punți apar din radicalii metil și *terț*-butil formați la descompunerea peroxidului. Polimerii au o slabă stabilitate hidrolitică și termică.

Rosenberg, H. și Neuse, E. W. J. Organometal. Chem., 6, nr. 1, iul. 1966, p. 76—85.

Descompunerea termică a polisulfonelor. Se analizează procesul descompunerii termice a unor polisulfone obținute prin copolimerizarea unor monomeri cu bioxid de sulf. Se examinează astfel polistirensulfona și polisulfonele obținute prin copolimerizarea SO_2 cu propilena, 1-pentena, 1-octena, 1-nonena, 1-decena și 1-tetradecena. Procesul de distrucție termică se urmărește cu ajutorul cromatografiei de gaze și spectrometriei de masă, metode care permit obținerea de informații asupra compoziției calitative și cantitative a produselor de descompunere. În funcție de această compoziție se discută mecanismul reacției de descompunere termică.

Hummel, D., Schüddemage, H. D. Kolloid. Z.u.Z. Polymere, 210, nr. 2, iun. 1966, p. 98—111.

Polimerizarea metacrilatului de metil în brombenzen

Henrici-Olivé, G. și Olivé, S. Makromol. Chem., 96, 1966, p. 221—224.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

O poliamidă transparentă ca sticla. Prin policondensarea acidului tereftalic, respectiv a dimetiltereftalatului, cu alchilderivaţi ai hexametilendiaminei, ca de exemplu trimetilhexametilendiamina, se obţin poliamide transparente ca sticla chiar şi în folii de grosimi mari, care se prelucrează la temperaturi cuprinse între 240 şi 330°C. Se descriu proprietăţile fizice, condiţiile de prelucrare şi domeniile de utilizare a noii poliamide care a început să fie industrializată.

Dofin, H., Pungas, W. şi Gabler, R. Kunststoffe, **56**, nr. 8, aug. 1966, p. 542–546.

Dependenţa de temperatură a comportării viscoelastice în polietilentereftalat. S-au făcut măsurători mecano-dinamice asupra fibrelor cristaline neorientate de polietilentereftalat în intervalul de temperatură a tranziţiei vitroase. Rezultatele corespund ecuaţiei Williams-Landell-Ferry pentru echivalenţa timp-temperatură, dacă se aplică metode de aproximare de ordinul 1; se defineşte temperatura de tranziţie ca cea pentru care tg δ (δ — deplasarea angulară produsă de sistemul testat) este maxim (79°C pentru polietilentereftalat).

Pinnock, P. R. şi Ward, I. M. Polymer, 7, nr. 6, iun. 1966, p. 255–266.

ELASTOMERI

Activarea polimerizării în emulsie de către un compus de vanadiu solubil în hidrocarburi. Sistemul catalitic redox 3,5-diizopropilsalicitat de vanadil-hidroperoxid de fenilciclohexan-dodecilmercaptan copolimerizează în emulsie, la 0–5°C, butadiena cu stirenul, cu conversii pînă la 90%. Compusul de vanadiu, insolubil în apă, suferă o hidroliză lentă, furnizînd continuu ioni de vanadiu fazei apoase, pentru a reduce hidroperoxidul. În fază omogenă (benzen la 5°C) nu are loc polimerizarea, ca şi în absenţa emulgatorului (5% miristat de potasiu, săruri de sodiu ale acizilor C_{15}– C_{19}). În absenţa mercaptanului, conversia este scăzută (sub 6%); prin controlul nivelului mercaptanului se poate obţine orice viscozitate Hoekstra a polimerului. Structura butadienei legate în copolimer este 74% *trans*, 6,5% *cis*, 19,5% vinil.

Waterman, J. A. J. Appl. Chem., **16**, nr. 6, iun. 1966, p. 177–179.

Cinetica „polimerizării" izoprenului şi stirenului cu *n*-butillitiu drept catalizator. IX

Bandermann, F. şi Sinn, H. Makromol. Chem., **96**, 1966, p. 150–153.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza cu ajutorul cromatografiei de gaze a 1,3-diclor-2-butenelor. Analiza produselor de clorurare a amestecurilor de *cis*- şi *trans*-1,3-diclor-2-butenelor se poate efectua cu ajutorul cromatografiei de gaze, folosind drept lichid de separare *tetracis*-(β-cianoetoximetil) metan, care separă bine toate componentele din sistem şi are o tensiune de vapori mai scăzută decît *tris*-(β-cianoetoxi) propan. A fost determinat regimul optim al temperaturilor de lucru.

Vojtko, J. şi Hrušovský, M. Chem. Zvesti, **20**, nr. 6, 1966, p. 446–451.

Cercetări asupra analiticii prin cromatografie de gaze a dietilbenzenului dehidrogenat. La fabricarea divinilbenzenului se hidrogenează catalitic, la temperatură ridicată, un amestec de dietilbenzeni cu adaos de vapori de apă. În afară de divinilbenzen mai rezultă şi produse secundare care împreună cu dietilbenzenul nereacţionat sînt separate prin distilare fracţionată.
Pentru determinarea compoziţiei acestei fracţiuni de distilare, cea mai indicată s-a dovedit analiza cu ajutorul cromatografiei de gaze. Dintre cele 20 de lichide de separare cercetate pentru analitica prin cromatografie de gaze a dietilbenzenului dehidrogenat tehnic, precum şi a fracţiunilor sale de distilare, s-au dovedit ca fiind cele mai adecvate dinonilftalatul şi esterul di-2-etilhexilic al acidului sebacic. În aceste cazuri parametrii optimi de separare sînt: încărcarea 30%; lungimea coloanei 3 m; diametrul coloanei 4 mm; temperatura 140°C; debitul gazului purtător 3,5–4 l H_2/h.

Schwachula, G. şi Wolf, Fr. Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 7, iul. 1966, p. 421–424.

Determinarea grupei hidroxil alcoolic în compuşi organici prin metoda cu anhidridă succinică. Se descrie aplicarea reactivului anhidridă succinică — piridină la determinarea grupei hidroxil alcoolic în compuşi organici. Avantajul acestei metode faţă de metoda ftalării este folosirea ei efectivă la determinarea compuşilor polihidroxilici, chiar a zaharurilor. În timp ce anhidrida ftalică reacţionează foarte încet, la îndelungată încălzire cu glicolii, reacţia cu anhidrida succinică se produce într-un interval de timp nu prea mare. Apa, aldehidele, cetonele şi eterii nu îngreunează reacţia; fenolii însă trebuie să lipsească din probele de alcooli.

Narang, C. K. şi Mathur, N. K. Indian J. Chem., **4**, nr. 6, iun. 1966, p. 263–264.

Determinarea iodometrică a compuşilor alumino-organici. S-a stabilit că grupele alchil din diferite tipuri de combinaţii alumino-organice reacţionează stoichiometric cu iodul.
Metoda permite determinarea compuşilor alumino-organici în concentraţii scăzute în dizolvanţi hidrocarburi. O aplicaţie practică este analiza de catalizator din dizolvanţi utilizaţi la polimerizarea etenei şi propenei.

Crompton, T. R. Analyst, **91**, 1083, iun. 1966, p. 374–382.

Analiza fazică a compuşilor seleniului în produsele intermediare din industria plumbului. În produsele intermediare din industria plumbului, seleniul apare sub formă de bioxid de seleniu, seleniu metalic şi de asemenea sub formă de seleniţi, seleniaţi şi seleniuri ale metalelor grele. S-a elaborat o schemă pentru analiza fazică a prafurilor volatile şi a produselor intermediare din industria plumbului în vederea identificării diferiţilor compuşi ai seleniului. Drept dizolvant selectiv s-a folosit amalgamul de sodiu; ionii care deranjează determinarea au fost îndepărtaţi cu complexon III.

Erdenbaeva, M. I. şi Usenova, Z. M. Zavodsk. Lab. **32**, nr. 6, iun. 1966, p. 666–689.

Microdozarea molibdenului. Molibdenul este determinat printr-o metodă automată, prin măsurarea vitezei reacţiei dintre apa oxigenată şi o iodură, reacţie catalizată de molibden.
Se descriu procedurile pentru determinarea de 0,01–0,15 şi 0,1–1,0 μg Mo/ml. Eroarea este de aproximativ 2%.

Hadjiioannou, T. P. Anal. Chim. Acta, **35**, nr. 3, iul. 1966 p. 360–364.

Microdozarea catalitică a mercurului. Este descrisă o metodă automată spectrofotometrică pe principiul vitezei de reacţie pentru microdeterminarea mercurului. Metoda se bazează pe efectul catalitic al mercurului în reacţia ferocianurii cu nitrozobenzen. S-au determinat cantităţi de 0,25–2,5 μg mercur, cu erori de 1–2%, în timp de 15–120 s.

Hadjiioannau, T. P. Anal. Chim. Acta, **35**, nr. 3, iul. 1966, p. 351–359.

Macro- şi semimicrodeterminarea bromurii anorganice prin oxidimetrie cu ceriu(IV). Prin titrare potenţiometrică, în mediu de acid percloric 4 *m*, cu hexanitratocerat(IV) de amoniu în acid percloric 2 *m* se determină 1–200 mg bromură anorganică în 25–100 ml soluţie. Se folosesc electrozi de platină şi calomel; variaţia de potenţial în punctul final este de 300 mV. Iodura (pînă la 0,02 *n*) şi sulfatul (pînă la 0,1 *n*) nu interferează; se obţin rezultate satisfăcătoare pînă la o concentraţie 0,04 *n* clorură, deşi variaţia de potenţial este mai mică. Abaterea-standard este ± 0,068 mg bromură (în intervalul 1–20 mg) şi ±0,45 mg bromură (în intervalul 20–200 mg).

Wharton, H. W. Talanta, **13**, nr. 7, iul. 1966, p. 919–924.

RECTIFICARE

În Revista de Chimie nr. 10/1966, p. 642, col. 3, în penultimul rînd se va citi *bicarbonat* în loc de bicromat.

Informaţii economice

În primul semestru al anului 1966 producţia industrială globală a Uniunii Sovietice a crescut cu 8% faţă de primul semestru al anului trecut. În aceeaşi perioadă, producţia de produse chimice a crescut cu 12%, cea de energie electrică şi termică cu 10%, cea a industriei combustibililor cu 7%, iar industria metalurgică feroasă şi neferoasă cu 9%. În primul semestru al anului 1966 o serie de întreprinderi din mai multe ramuri industriale, totalizînd peste 1 mil. de salariaţi, au trecut la noul sistem de planificare şi stimulare economică. În aceste întreprinderi volumul producţiei a crescut cu peste 10% faţă de aceeaşi perioadă a anului trecut, iar productivitatea muncii a crescut cu 8%.

În primul semestru al anului 1966, în U.R.S.S. s-au produs 17,1 mil. t unităţi convenţionale de îngrăşăminte chimice, care reprezintă un spor de 17% faţă de primul semestru al anului 1965, 4,6 mil. t acid sulfuric, care reprezintă un spor de 9% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1965 şi 102 000 unităţi convenţionale pesticide, care reprezintă un spor de 5% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1965. Producţia de răşini sintetice şi de materiale plastice a crescut în primul trimestru al anului 1966 cu 15%, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1965, atingînd 454 000 t, iar cea de fibre chimice a crescut cu 13%, atingînd 223 000 t. Producţia de sodă caustică a atins în primul semestru al acestui an 647 000 t, iar cea de sodă calcinată 1 463 000 t. Producţia de anvelope auto a atins 13,5 mil. bucăţi, marcînd o creştere de 5%, iar producţia de detergenţi sintetici a atins 85 400 t, marcînd o creştere de 22% în comparaţie cu primul semestru al anului 1965. Producţia de utilaj chimic a crescut cu 7%, atingînd 203 mil. ruble. Importante creşteri de producţie s-au obţinut în primul semestru al anului 1966 la amoniac, cauciuc sintetic, metale neferoase şi în industria petrochimică.

În primul semestru al anului 1966 s-au îmbunătăţit indicii tehnico-economici şi cei de utilizare a capacităţilor de producţie în industrie. Productivitatea muncii în industrie a crescut cu 4,7%. Planul de reducere a preţului de cost a fost, de asemenea, realizat pe ansamblul industriei. Organizaţiile de cercetări ştiinţifice şi cele de proiectare au contribuit la introducerea a numeroase procedee tehnologice moderne în industrie. Pe ansamblul economiei, în primul semestru al anului 1966, în Uniunea Sovietică au fost aplicate 1 500 000 invenţii şi raţionalizări. Prin realizarea planului de investiţii, în primul semestru al anului 1966 s-au pus în funcţiune în industria chimică noi capacităţi de producţie pentru îngrăşăminte chimice, materiale plastice, răşini sintetice, fibre chimice, acid sulfuric şi alte produse.

★

În luna iunie s-au semnat două acorduri între Comitetul de stat pentru ştiinţă şi tehnică al U.R.S.S. şi Institutul francez de petrol. Primul se referă la un procedeu pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic, care urmează să fie realizat într-o instalaţie ce se va construi la Feyzin, pentru care IFP a pus la punct în fază experimentală un procedeu ce porneşte de la izobutilenă, fracţiuni petroliere şi formaldehidă, în timp ce în Uniunea Sovietică un procedeu similar a fost pus la punct şi industrializat în două uzine. În virtutea acestui acord cele două părţi vor schimba în mod reciproc informaţii asupra procedeelor pe care le deţin şi vor întocmi un program de cercetare comună, în vederea elaborării unui procedeu îmbunătăţit care să poată fi comercializat pe piaţa internaţională. Cel de-al doilea acord se referă la un schimb reciproc de informaţii în legătură cu instalaţiile de foraj cu turbină.

★

În Pakistan se construieşte o uzină pentru fabricarea streptomicinei, cu o capacitate de producţie de 20 t/an, pe baza unui proces tehnologic şi a unei tulpini puse la dispoziţie de firma Squibb. Utilajele vor fi livrate de un grup de firme franceze care se ocupă şi de proiectarea uzinei.

★

În Australia recent a fost pusă în funcţiune o uzină de acid fosforic cu o capacitate de producţie zilnică de 200 t, folosind procedeul japonez Nissan. Această instalaţie este construită în cadrul unui complex în care se construieşte şi o instalaţie pentru fabricarea superfosfatului.

★

În Belgia se construieşte o uzină pentru fabricarea cauciucului sintetic polibutadienic şi butadienstirenic, cu o capacitate de producţie de 55 000 t/an.Costul acestei uzine este estimat la 500 mil. franci belgieni. Uzina va fi pusă în funcţiune în anul 1968 şi va fi prima instalaţie de cauciuc sintetic din Belgia pornind de la butadienă.

★

În S.U.A. se construieşte o uzină de amoniac pornind de la gaz metan, cu o capacitate de producţie de 1 500 t/zi. Noua instalaţie va fi pusă în funcţiune în anul viitor şi se apreciază că preţul de cost al amoniacului va fi avantajos, datorită consumului redus de utilităţi pe care îl implică procedeul adoptat care foloseşte un compresor centrifugal.

★

În Grecia recent a fost pusă în funcţiune prima instalaţie pentru fabricarea aluminei şi a aluminiului folosind procedeul Pechiney. Noua uzină dispune de o capacitate de producţie de 200 000 t/an alumină şi 72 000 t/an aluminiu, constituind în prezent cel mai mare complex industrial al Greciei.

★

Zăcămintele de gaz metan descoperite recent în Marea Nordului, în apropierea coastei engleze, sînt atît de mari încît în prezent pot alimenta Anglia cu cantităţi de gaze naturale ce depăşesc actualele posibilităţi de consum cu peste 20%. Exploatarea acestor zăcăminte se va extinde în anii viitori o dată cu amenajarea unor reţele de distribuţie şi cu amenajarea arzătoarelor corespunzătoare la consumatori.

★

În industria chimică din R. P. Ungară numărul de salariaţi în anul 1965 a atins 77 000 persoane, adică de patru ori mai mult decît în anul 1938. În anul 1965 industria chimică a consumat 12% din consumul total de energie a ţării. Exportul de produse chimice în anul 1965 a reprezentat 8% din exportul total al ţării. În anul 1965, în R. P. Ungară s-au produs 134 000 t N, 134 000 t P_2O_5, 23 500 t materiale plastice, din care: 6 110 t aminoplaste, 4 344 t fenoplaste şi 6 600 t policlorură de vinil. Producţia de fibre chimice a atins 6 290 t, din care 2 259 t/an au reprezentat fibrele sintetice. Producţia de amoniac a atins 189 000 t, cea de acid sulfuric 380 000 t, iar cea de hidroxid de sodiu 46 000 t. Producţia de detergenţi sintetici a atins 3 475 t substanţă activă, iar cea de lacuri şi vopsele 56 100 t. Producţia de produse antiparazitare a atins 56 100 t substanţă activă, din care 1 600 t DDT şi 700 t HCH. Industria de medicamente din R. P. Ungară produce 1,25% din producţia mondială, 62% din producţie fiind destinată exportului. Valoarea producţiei acestei ramuri în anul 1965 reprezintă 120 mil. dolari.

Pentru perioada 1966—1980 se prevede o puternică dezvoltare a industriei chimice pornind de la materii prime petrochimice. Producţia de materiale plastice va creşte de peste 30 de ori în raport cu anul 1960, profilul de producţie fiind preconizat pentru anul 1980 după cum urmează: poliolefine 41,1%, răşini vinilice 16,4%, poliformaldehidă 6,2%, polimetacrilaţi 2,1%, răşini fenolice 4,1%, aminoplaste 6,2%, poliesteri nesaturaţi 10,3% şi alţi polimeri 13,6%.

În ceea ce priveşte fibrele sintetice, la nivelul anului 1980, 17,2% vor fi reprezen-

tate de poliamide, 25,9% de poliesteri şi 56,9% de polipropilenă.

★

În Republica Democrată Germană, producţia de medicamente este livrată sub marca „Germed", care reprezintă o garanţie a calităţii produselor. Prin legea asupra circulaţiei medicamentelor, adoptată în luna mai 1964, industriei de medicamente i s-au impus o serie de măsuri menite să concentreze forţele de cercetare pentru lărgirea sortimentului, pentru îmbunătăţirea calităţii produselor. Prin această lege se impune un riguros control al eficacităţii terapeutice, al toleranţei şi al stabilităţii pe care îl realizează prin Institutul german pentru medicamente din Berlin. În afara acestui institut, în R. D. Germană a luat fiinţă o Comisie centrală de expertiză pentru circulaţia medicamentelor, care este un for ştiinţific menit să avizeze punerea pe piaţă a unui medicament nou. Ca urmare a măsurilor luate, producţia de medicamente a R. D. Germane s-a îmbunătăţit calitativ şi cantitativ, acoperind pentru multe sortimente necesarul intern şi creînd disponibilităţi pentru export. În anul 1965 industria de medicamente a R. D. Germane a exportat în peste 50 de ţări medicamente în valoare de circa 180 mil. mărci.

★

În cursul ultimelor trei decenii, pe plan mondial industria clorosodică a crescut în medie cu 7 pînă la 10% pe an, atingînd în prezent un nivel de producţie de circa 15 mil. t anual clor. Ţinînd seama de cererile crescînde de clor ale industriei petrochimice, se apreciază că în anii care urmează industria clorosodică îşi va menţine un ritm de creştere asemănător.
Cu toate că industria de sinteză organică — mare consumatoare de clor — a devenit prin clorurările substitutive un important producător de acid clorhidric, care a determinat reactualizarea unor procedee vechi sau elaborarea unor procedee de electroliză noi, pentru obţinerea clorului din acid clorhidric se apreciază că aceste procedee nu vor avea o pondere prea mare în producţia mondială de clor în anii care urmează. De asemenea se apreciază că nici valorificarea clorului rezultat ca subprodus la fabricarea azotatului de potasiu din clorură de potasiu nu va realiza o producţie importantă de clor. Se estimează, ca urmare, că în perspectivă materia primă de bază pentru fabricarea clorului va rămîne tot clorura de sodiu. Dacă pînă în prezent electroliza sării în soluţie era nu numai principala ci şi practic unica sursă de clor, recentele utilizări ale sodiului metalic în locul cuprului drept conductor electric fac să se întrevadă o largă dezvoltare a electrolizei sării topite. Această nouă variantă de obţinere a clorului se pare că va permite echilibrarea consumului de sodă — clor, în prezent neechilibrat atît în unele ţări puternic industrializate, cît şi pe plan mondial. Astfel, în timp ce consumul mediu mondial de clor creşte anual cu peste 7%, cel de hidroxid de sodiu creşte numai cu 5%. În S.U.A., de exemplu, în prezent hidroxidul de sodiu electrolitic excedentar este transformat în carbonat de sodiu şi, în perspectivă, dacă acest dezechilibru se va menţine, vor trebui căutate noi soluţii pentru valorificarea hidroxidului de sodiu. Produsul principal al electrolizei fiind în prezent clorul, alegerea tipului de celule se face în funcţie de cerinţele de calitate ale hidroxidului. Astfel, celulele cu mercur, mai costisitoare atît ca investiţii cît şi ca exploatare, datorită pierderilor inerente de mercur de circa 0,135 kg/t clor, se preferă numai în cazul cînd există debuşeu pentru o sodă de calitate superioară, în timp ce în restul cazurilor se preferă celulele cu diafragmă.

★

În R. S. F. Iugoslavia, la Barie, a început anul acesta fabricarea de răşini poliuretanice expandate pe baza unei licenţe Bayer. Buretele de poliuretan va fi utilizat atît în industria mobilelor şi la tapiserii de automobile cît şi în industria confecţiilor sub formă caşerată pe ţesături textile.

★

În Japonia, la Tokoyama, se construieşte o instalaţie pentru obţinerea de cauciuc policloroprenic cu o capacitate de producţie de 12 000 t/an pe baza unei licenţe Distillers. Acest procedeu este aplicat în S.U.A. la o instalaţie de 20 000 t/an, iar o a doua cu capacitate egală este în curs de construcţie.

★

În Turcia, în cadrul complexului de la Izmit, se construiesc o instalaţie de polietilenă de 10 000 t/an, o instalaţie de policlorură de vinil cu o capacitate de producţie de 26 000 t/an, ambele folosind procedee ICI, precum şi instalaţii pentru fabricarea polistirenului, poliacrilonitrilului, dodecilbenzenului, negrului de fum şi cauciucului sintetic. Totalul investiţiilor este estimat la circa 55 mil. dolari.

★

La sfîrşitul acestui an, la Strassbourg, va lua fiinţă un institut de cercetări farmaceutice condus de Comitetul pentru Farmacopeea europeană. Acest institut se va ocupa cu elaborarea de monografii pentru Farmacopeea europeană, al cărui prim volum se prevede a apărea în anul 1967. În normalizarea şi standardizarea medicamentelor şi a metodelor de control al acestora cooperează opt ţări care au organizat această acţiune, şi anume Belgia, Franţa, Italia, Luxemburg, Olanda, Elveţia, Anglia şi R. F. Germană.

★

Problema obţinerii proteinelor din hidrocarburi, în vederea utilizării acestora ca hrană, constituie o preocupare a unui număr din ce în ce mai mare de cercetători. După lucrările efectuate în Franţa în anii 1960—1964, recent două firme din S.U.A. au anunţat că problema obţinerii proteinelor din fracţiuni petroliere prin biosinteză se află într-un stadiu foarte avansat şi că valoarea nutritivă a proteinelor obţinute prin biosinteză este echivalentă cu cea a cărnii, peştelui, laptelui şi ouălor.

★

În anul 1965 producţia de materiale plastice a Japoniei a atins 1 596 503 t, din care 29% au reprezentat-o răşinile termorigide şi 71% răşinile termoplastice. Din producţia totală răşinile fenolice reprezintă numai 5%, în timp ce aminoplastele reprezintă 16%. Printre termoplaste policlorura de vinil ocupă primul loc, ea reprezentînd 30% din întreaga producţie de materiale plastice şi cu 1% mai mult decît întreaga producţie de răşini termorigide. Poliolefinele ocupă locul doi, cu 28%, iar stirenul — locul trei, cu 8%, din producţia totală de materiale plastice în Japonia.

★

Investiţiile în industria chimică italiană au marcat o scădere simţitoare în anul 1966, volumul acestora fiind estimat la 210 000 mil. lire, faţă de 280 000 mil. lire cît au fost estimate în anul 1965. Scăderea volumului de investiţii se datoreşte, printre altele, faptului că în ultimul timp comerţul internaţional de produse chimice s-a dezvoltat continuu, situaţie în care numai producătorii care realizează un preţ de cost coborît pot concurca realizînd şi beneficii.

★

În R. D. Germană s-a pus la punct la scară-pilot un procedeu pentru fabricarea triclorsilanului, la uzina chimică din Neuchritz. Triclosilanul rezultat va fi utilizat la fabricarea siliconilor.

★

Anul viitor, în Suedia se va pune în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea anhidridei ftalice din *o*-xilen, cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an. Costul instalaţiei este estimat la 30 mil. coroane. Tehnologia aparţine firmei Ruhröl Chemie, care dispune în R. F. Germană de instalaţii interşanjabile ce pot lucra fie pe naftalină, fie pe *o*-xilen.

★

Anul acesta a început în Turcia, la Kütahya, construcţia unei uzine de îngrăşăminte azotoase, cu o capacitate de producţie de 340 000 t/an azotat de calciu şi amoniu. Această instalaţie urmează să fie livrată de un grup de firme vestgermane. Valoarea investiţiei este apreciată la 422 mil. lire. Uzina va fi pusă în funcţiune în anul 1969.

Cărți noi

CALISTRU, E.

Tehnologia fibrelor sintetice

Editura didactică și pedagogică, București, 1966, 245 p., 104 fig., 58 tab., format 240 × 160 mm

După prezentarea aspectelor generale ale fabricației fibrelor sintetice în care se arată și evoluția producției, consumuri de materii prime, prețuri, se trec în revistă proprietățile acestor fibre. Sînt discutate probleme referitoare la cristalinitatea polimerilor și factorii care o influențează, rolul gradului de polimerizare și importanța regularității structurale etc.
Dintre fibrele eterocatenare, cele poliamidice sînt prezentate mai dezvoltat. Pentru tehnologia polimerizării ε-caprolactamei sînt analizați factorii determinanți pentru calitatea polimerului: materia primă, adaosurile de polimerizare și parametrii tehnologici ai polimerizării. Dintre procedeele industriale de polimerizare a caprolactamei sînt descrise cel de polimerizare continuă sub presiune și polimerizarea discontinuă sub presiune în autoclavă. După fluxul tehnologic sînt arătate utilajele și fazele de lucru, subliniindu-se parametrii tehnologici optimi. Sînt prezentate pe scurt tehnologiile de obținere a diverselor tipuri de fibre nylon. O dezvoltare mai mare se dă operațiilor de filtrare și de preluare pe bobine; diversele procedee aplicate sînt analizate critic, iar instalațiile descrise sumar. După cunoașterea bazelor fizice ale procesului de întindere se arată prelucrările finale și finisările fibrelor sintetice. Și pentru acest compartiment al procesului tehnologic de obținere a fibrelor sintetice se dau numai noțiunile fundamentale și indicații generale.
Un capitol mult mai redus a fost consacrat fibrelor poliesterice, a căror prezentare nu diferă de cea a poliamidelor atît în ceea ce privește descrierea procesului tehnologic de polimerizare și de filare, cît și referitor la parametrii fiecărei faze.
Dintre fibrele carbocatenare, unele sînt doar trecute în revistă (polietilena, polipropilena, politetrafluoretilena etc.), în timp ce altele (policlorura de vinil) constituie un subiect important al cărții. Pentru fibrele de policlorură de vinil clorurată suplimentar descrierea instalației și a condițiilor de lucru este mult mai mult dezvoltată față de alte tehnologii. Chiar și proprietățile acestor fibre sînt prezentate mult mai pe larg decît pentru alte fibre. Într-o măsură mult mai mică sînt descrișii copolimerii clorurii de vinil cu clorura de viniliden, cu acetatul de vinil sau cu acrilonitrilul.
Fibrele pe bază de poliacrilonitril s-au bucurat în carte de aceeași atenție ca și cele din policlorură de vinil. În acest caz se prezintă procesul de polimerizare și de copolimerizare a acrilonitrilului și se insistă în mod deosebit asupra procesului de filare. Sînt studiate aspectele fizico-chimice ale dizolvării și folosirii diverșilor dizolvanți. Trecerea în revistă a procesului de polimerizare a acrilonitrilului și de filare este compensată de studiul atent al proprietăților fibrelor realizate pe bază de acrilonitril.
Cartea de față reprezintă o introducere în domeniul fibrelor sintetice putînd servi pentru formarea unei vederi de ansamblu asupra acestor ramuri industriale.

OPREA, FL.

Teoria proceselor metalurgice. Metale neferoase
Editura didactică și pedagogică, București, 1966, 640 p., 282 fig., 112 tab., format 250 × 170 mm

Autorul a urmărit să cuprindă aspectele teoretice caracteristice metalurgiei metalelor neferoase într-o lucrare care să servească atît pentru studiul acestei discipline cît și ca material de bază pentru cadrele inginerești din această industrie. Nivelul superior la care sînt studiate toate procesele constituie trăsătura de bază a acestei cărți care capătă astfel o mare utilitate pentru cunoașterea aprofundată a tehnologiilor din metalurgia metalelor neferoase.
Urmărind modul în care sînt expuse bazele fizico-chimice sau mecanismele și cinetica diverselor procese la care se referă autorul, se poate ușor constata că în toate cazurile se face apel la cunoștințe de nivel foarte ridicat din domeniul matematicii, fizicii, termodinamicii etc. Unele noțiuni de bază sînt reamintite, precizate prin numeroase incursiuni în chimia fizică și în fizică. Acestea sînt strict necesare pentru înțelegerea aspectelor teoretice dezvoltate în continuare. Trebuie relevat faptul că tratarea teoretică a proceselor din metalurgia neferoasă se face în strînsă legătură cu problemele ivite în industrie; permanent se caută a se evidenția legătura dintre considerațiile făcute cu cazurile practice. Cunoscînd astfel factorii care pot influența respectivul proces, se asigură posibilitatea conducerii judicioase a proceselor pe baze științifice. Această parte a cărții este cea mai importantă și este indisolubil legată de tratarea aspectelor teoretice generale. Pentru procesele de topire și licuație se studiază aspectele fizice ale acestor procese, principalele tipuri de topiri fiind arătate în capitole separate. Termodinamica și cinetica evaporării, distilării și condensării metalelor în sisteme mono- și pluricomponente este urmată de cercetarea unor distilări industriale. O deosebită atenție se acordă studiullui formării și disocierii carbonaților și oxizilor care prezintă un mare interes nu numai pentru metalurgia neferoasă, ci și pentru alte industrii chimice. Afinarea oxidantă, cu numeroase cazuri practice studiate teoretic, este urmată de expunerea reducerii oxizilor, un material deosebit de vast fiind consacrat acestor ultime procese de mare importanță industrială.
La studiul zgurelor se prezintă, pe lîngă numeroase diagrame de zgure din pirometalurgia cuprului, plumbului, nichelului, și diagramele de echilibru specifice sistemelor ternare $MeO-Al_2O_3-SiO_2$ etc. Datorită importanței practice a acestor procese, aspectele teoretice ale prelucrării sulfurilor sînt dezvoltate foarte mult. În același mod sînt studiate metodele de clorurare a oxizilor și sulfurilor, scoțîndu-se în evidență teoria afinării pe această cale. Pentru hidrometalurgie se analizează mecanismul și cinetica procesului de solubilizare.
Diagramele prezentate în carte sînt de o mare utilitate pentru studiul proceselor ce au loc, iar datele cuprinse în tabele din anexe prezintă o importanță deosebită pentru proiectanții și cercetătorii din metalurgia neferoasă.
Merită subliniate unele calități editoriale (în special claritatea diagramelor) ale lucrării; ele sînt însă umbrite de o erată foarte lungă.

SOLOMON, O., IONESCU, I., ENCULESCU, M., MIHAI, I.

Compuși macromoleculari în construcții hidrotehnice și lucrări speciale
Editura tehnică, București, 1966, 330 p., 98 fig., 73 tab., format 225 × 160 mm

Noile tipuri de betoane și mortare în a căror compoziție intră compușii macromoleculari și-au găsit o aplicabilitate din ce în ce mai largă în cele mai variate domenii, datorită proprietăților lor superioare față de cele ale betoanelor și mortarelor clasice. În funcție de compusul macromolecular folosit, rezistența la diverse medii corosive cît și păstrarea caracteristicilor mecanice și fizice variază mult, ceea ce a dus la stabilirea unei game largi de produse și rețete folosite în acest scop. În carte sînt arătate rezistențele realizate cu diverse mortare și betoane în compoziția cărora intră numai un liant organic (compusul macromolecular), sau atît un liant organic cît și unul mineral (ciment, ipsos etc.). Materialul cuprinde răspunsuri la multe probleme din practică, unde alături de eroziune apare acțiunea distructivă a apei (cel mai frecvent caz în industria chimică), a diverselor soluții acide sau bazice și, în sfîrșit, a apelor reziduale. Sînt expuse rezultatele încercărilor de rezistență a mortarelor și betoanelor cu adaosuri de emulsii de poliacetat de vinil, de latexuri de cauciuc sintetic, de compuși fenolformaldehidici etc. Dintre mortarele și betoanele fără lianți minerali, au dovedit o rezistență foarte bună cele pe bază de monomer furfurol-acetonă sau cu compuși poliesterici, excelînd materialele pe bază de compuși epoxidici.
Adezivii și chiturile pentru rosturi făcute cu aceste noi materiale prezintă un mare interes pentru construcția pardoselilor rezistente la acțiunea substanțelor chimice corosive, căptușiri pentru protecție etc. Fundațiile instalațiilor tehnologice, bazinele pentru depozitare, canalele de scurgere etc. construite din beton necesită protecția la coroziune, care se realizează tot cu ajutorul materialelor pe bază de compuși macromoleculari mai sus amintiți. Aceste probleme de impermeabilizări superficiale și de protecție sînt tratate în carte, dîndu-se precădere problemelor ce apar în cazul mediului agresiv — apa. De asemenea sînt dezvoltate și metodele cu folosirea peliculelor și foliilor în scopul amintit, metode care s-au extins rapid în ultima vreme în construcțiile din industria chimică și în construcțiile hidrotehnice.

OROSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Do not forget to renew your subscription to this periodical for 1967. This can be achieved by writting directly to **CARTIMEX — P. O. B. 134 — 135, Bucharest—Romania,** or through the following firms, which will assure you a prompt delivery:

ALBANIA
— Ndermarja Shtetnore e Botimeve, Tirana
P. R. BULGARIA
— Raznoiznos, 1, rue Tzar Assen — Sofia
S. R. CZECHOSLOVAKIA
— Artia Ve Smeckach 30 — Praha I
P. D. R. COREA
Chulphanmul Phenian
P. R. CHINA
— Waiwen Shudian POB 88 — Peking
CUBA
— Cubartimpex Calle Ermota 48 San Pedro — Habana
D. R. GERMANY
— Deutscher Buch-Exp. u. Import Leninstrasse 16, Leipzig 701
P. R. MONGOLE
— Mongolgosknigotorg Ulan Bator
SFR YUGOSLAVIA
— Jugoslovenska Knjiga Terajize 27 — Belgrad
— Forum 1 Vojvode Misica — Novisad
— Prosveta Terazije 16/1 — Belgrad
P. R. POLAND
— Ruch ul. Wilcza 46 — Warszawa
P. R. HUNGARY
— Kultura P.O.B. 149 — Budapest 62
U.S.S.R.
— Mejdunarodnaia Kniga Moscow — G — 200
D. R. VIETNAM
— So Xunt Nhap Khap Sach Bao Hai Ba Trung 32 — Hanoi
ENGLAND
— Collet's Holdings Ltd. Denington Industrial Estate Wellingborough, Northants
AUSTRIA
— Globus Buchvertreieb Salzgries 16 — Wien XX
BELGIUM
— Du Monde Entier 5, Place St. Jean — Bruxelles
FRANCE
— Messageries de la Presse Parisienne 111, Rue Réaumur — Paris 2
SWITZERLAND
— Pinkus & Cie. Froschaugasse 7—Zürich
FINLAND
— Akateminen Kirjakauppa P.O.B. 128 — Helsinki
ISRAEL
— Haiflepac Ltd. 11 Arlosoroff Street — Haifa
— Lepac 15 Rambam Street — Tel-Aviv
ITALY
— So. Co. Lib. Ri Export-Import Piazza Margana 33 — Roma
JAPAN
— Nauka Ltd. 2 Kanda Zimbocho 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo
HOLLAND
— Meulenhoff Beulingstraat 2 — Amsterdam
F. R. GERMANY
— Kubon & Sagner P.O.B. 68 — München 34
— W.E. Saarbach P.O.B. 1510 — 6, Köln
NORWAY
— Norsk Bogimport P.O.B. 3267 — Oslo
PORTUGAL
— Libreria Buchholz Lisabona — Avda. Liberdade
SPAIN
— Libreria Herder Calle de Balmos 26 — Barcelona
SWEDEN
— D. C. Fritze Fredgatan 2 — Stockholm 16
U.S.A.
— Fam Book Service 69 Fifth Avenue Suite 8 F New York 10003 N. Y.
— Continental Publications 111, South Mermanee Ave. St. Luis Missouri 63105

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 22.22.20 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Irdex 43404

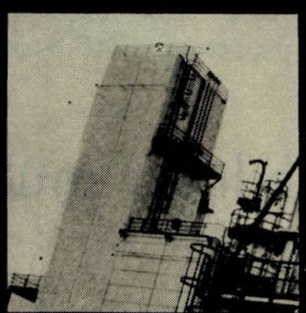
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impurităti : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din productia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

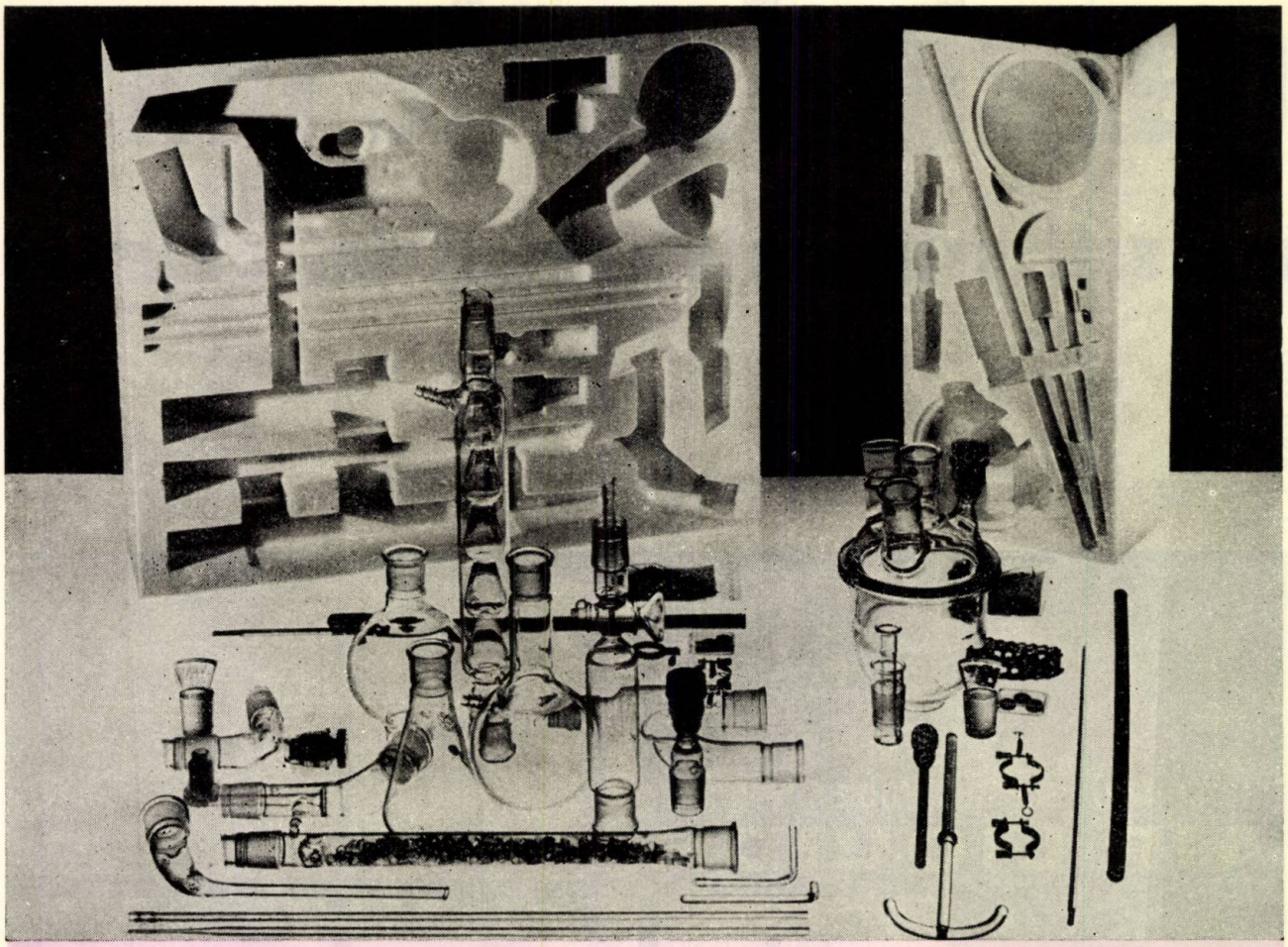
Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B.P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTREAL 2 (P.Q.).
Tél. : VICTOR 2.5431 - Telex: AIRLIQUID M.T.L. 01 - 2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione. 73-MILANO.
incepind din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél. : 315.151 à 315.155 - Telex: OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél. : 67.5501 MINATOGAWA-Telex : 354-62 T.S.K.K. KOB



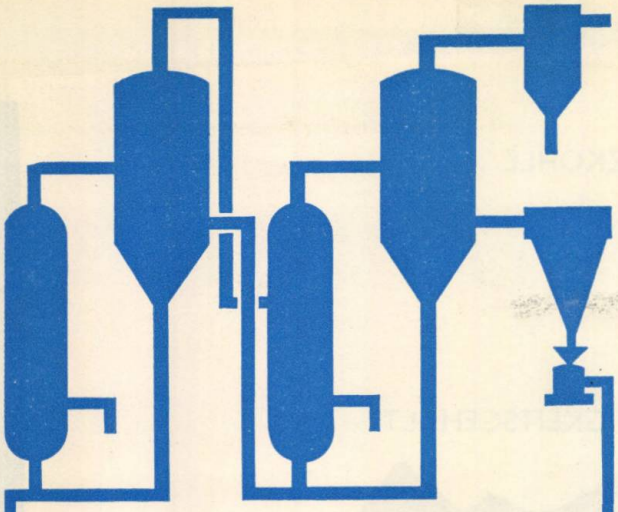
O casetă cu posibilităţi multiple

Folosind piesele interşanjabile „PYREX“ cîştigaţi timp. Toate elementele pot să se combine între ele. Ele sînt disponibile imediat, uşor de manevrat şi protejate fiecare în locaşul ei. Aceste piese permit să se construiască cea mai mare parte din instalaţiile de laborator curente.

Cereţi catalogul la:

SOVIREL

FRANCE—27 rue de la Michodière—Paris 2-ème
Tél. 742.23.49



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.

Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.

Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 · West-Deutschland

CONSULTEZ

LES PUBLICATIONS

ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

PETROL ŞI GAZE

CELULOZĂ ŞI HÎRTIE

MATERIALE PLASTICE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarast, Boîte postale 134–135

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

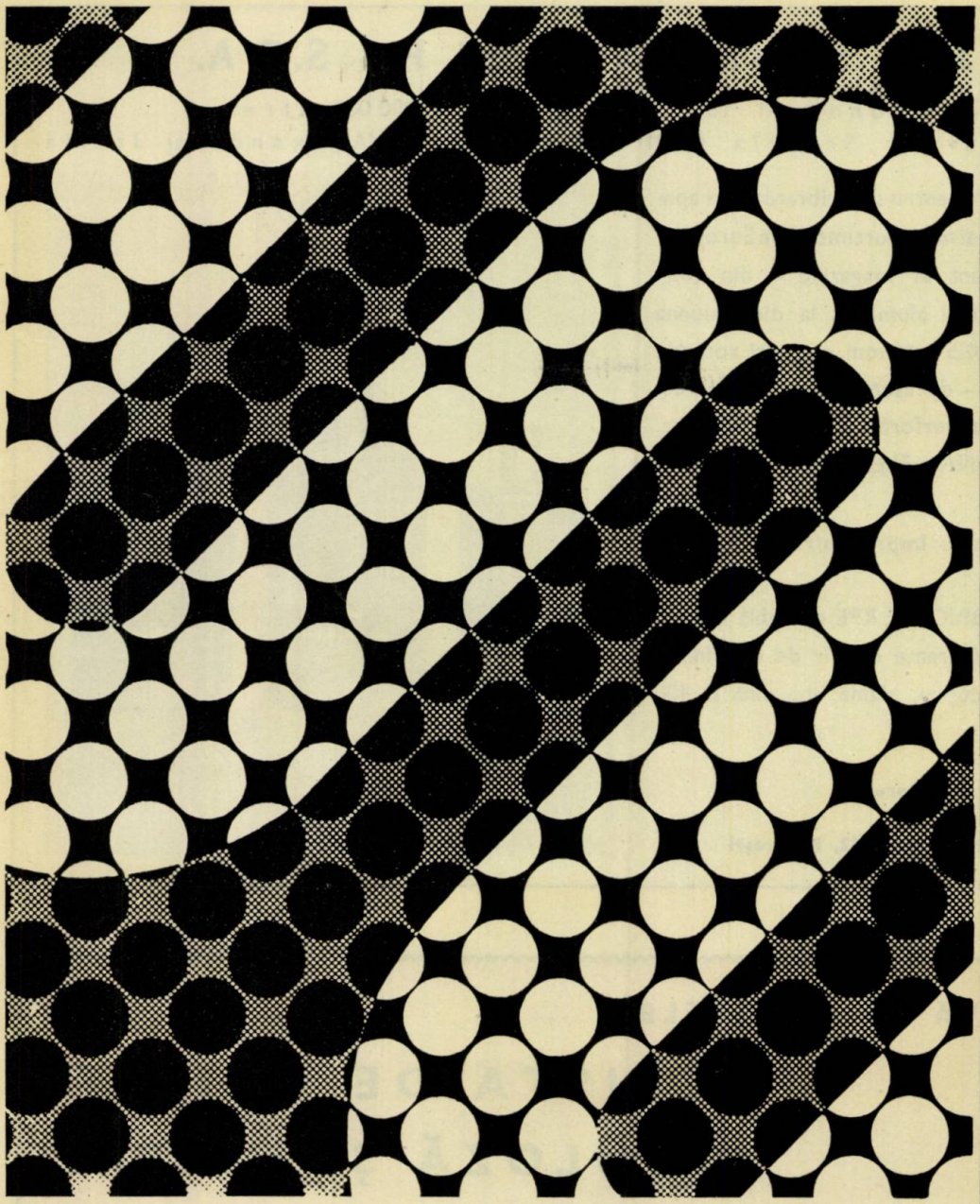
MINIMALE RÜCKSTÄNDE

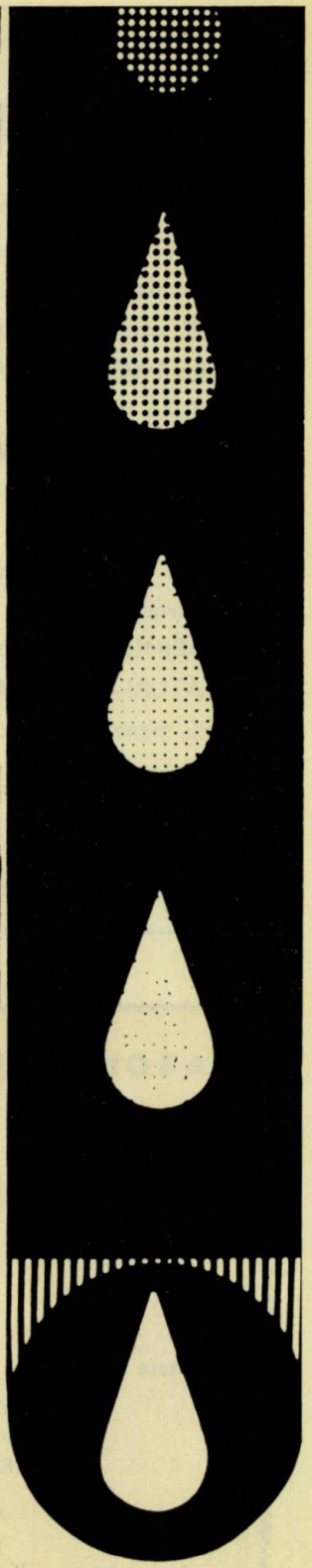
Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST, 4, Piața Rosetti; Postfach 802
Telex 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtaschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

ROMANIA
EXPORTLEMN





Din Wolfen:

WOFATIT

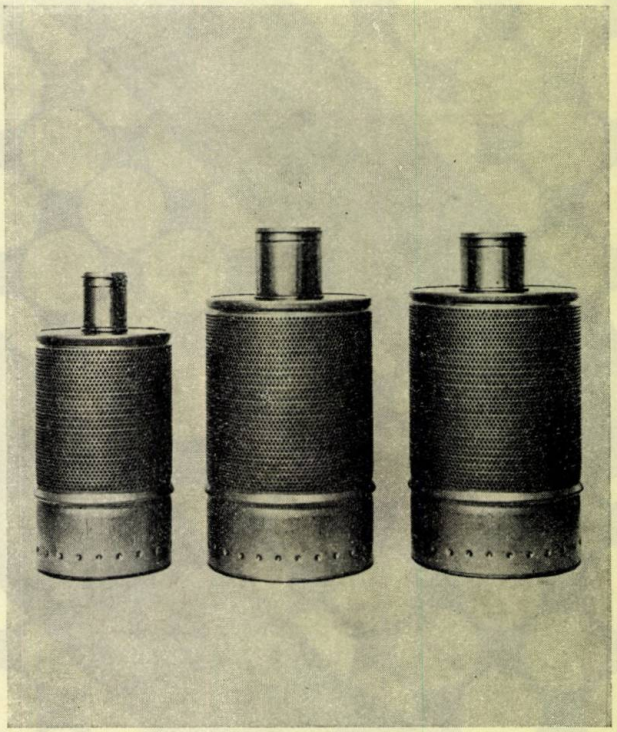
- Schimbător de cationi
- Schimbător de anioni
- Ionit mixt
- Răşini de adsorbţie
- Răşini speciale

Consultaţii tehnice se pot obţine direct de la
VEB FARBENFABRIK WOLFEN, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Informaţii de export: Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
102 Berlin 2, Căsuţa poştală 1505

FELICE SCHIAVETII SI FII S.P.A.

Anul fondării 1861 — Capital 500 000 000 lire
Telefon Serravalle Scrivia 65481 — STAZZANO (Alexandria) Italia

„TABLE PERFORATE" pentru site vibratoare şi aparataj de filtrare. Cel mai mare sortiment din Europa — în permanenţă prezent în magazine — din fier, alamă, oţel inoxidabil şi aluminiu, la dimensiunea 2000 x 1000, grosime 0,5 la 10 mm, cu găuri rotunde de ⌀ 0,5 la 100 mm — de asemenea cu găuri rectangulare, conice şi cu perforări cu desen fantezist.
PASARELE PORTMINA ELECTRICE din tablă perforată.
TABLE STRIATE pentru împrejmuiri şi protecţii industriale.
ÎMPREJMUIRI PREFABRICATE RPE din tablă striată,
ŢESĂTURI — PLASE filtrante din fir de oţel inoxidabil, monel, nichel, cupru, alamă etc. pînă la 400 ochiuri pe cm^2.



Centrala de achiziţie a sectorului METALIMPORT,
Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej nr. 42, Bucureşti

ABONAŢI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

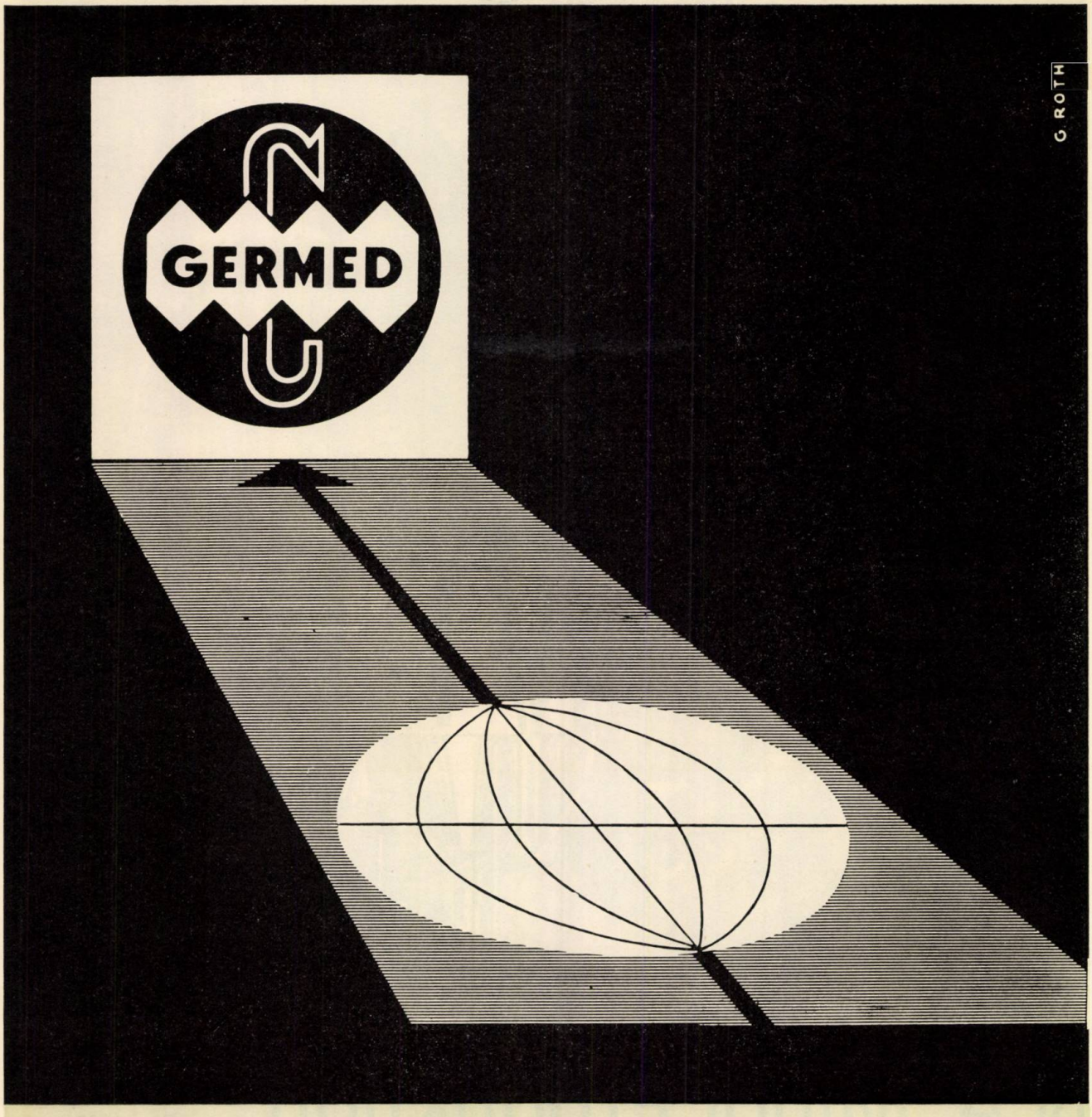
Editate de:

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20 în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Naţională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUŢII ESTE:

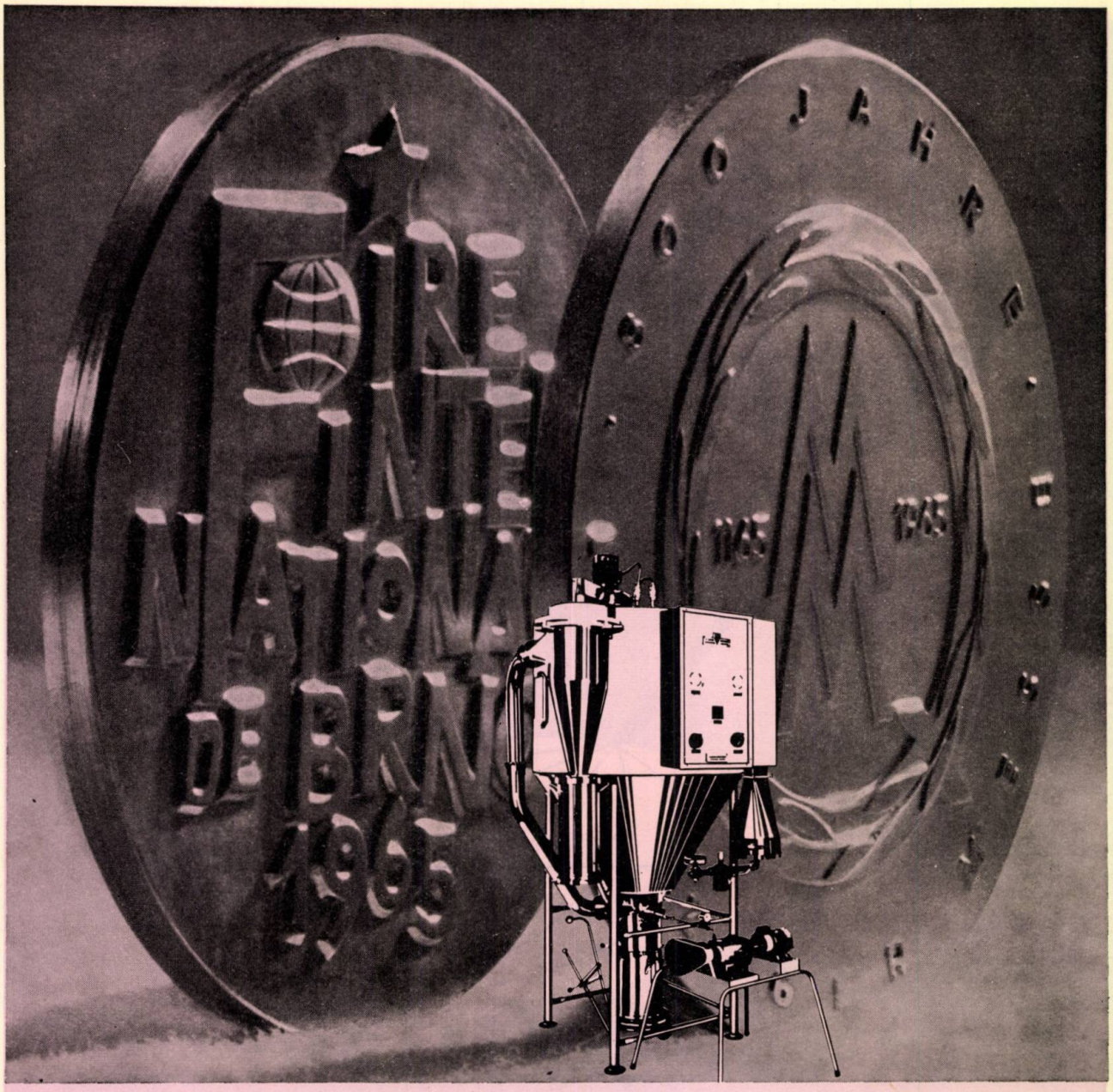
REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	LEI 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (şase apariţii)



Medicamentele care sînt înregistrate cu această marcă se bucură de încredere crescîndă în peste 50 de ţări ale lumii, ceea ce constituie o siguranţă a industriei farmaceutice din Republica Democrată Germană.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WARENZEICHENVERBAND PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E. V.



N.A. Minor Produktion -Flexible Bauart

a obţinut medaliile de aur la Leipzig şi Brno 1965

Această instalaţie corespunde necesităţilor de cercetare, dezvoltare şi producţie semiindustrială. Instalaţia permite o mai mare dezvoltare a posibilităţilor de exploatare a utilajului. Pulverizarea centrifugală sau mecanică poate fi utilizată în uscătoarele continue. Uscătoarele cu aer cald sînt dotate cu elemente de încălzire prin radiaţie. Construcţia comportă în afară de acestea şi elemente pentru filtrarea aerului.

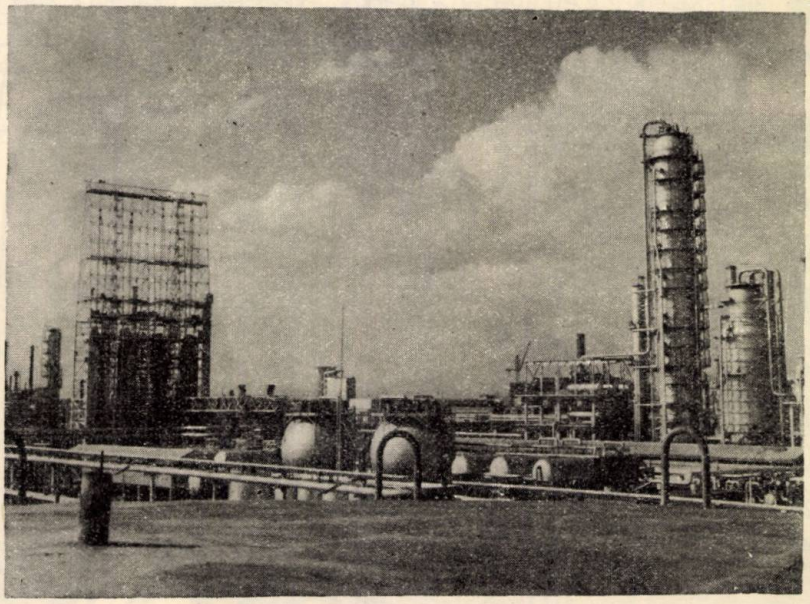
A/S NIRO ATOMIZER

GLADSAXEVEJ 305 · SØBORG · KOPENHAGEN · DÄNEMARK · TEL.: 69 10 11 · TELEGR.: ATOMNIRO · FS 5603

BUCHAREST

INDUSTRIALEXPORT

ROMANIA



supply upon request:

complete petroleum refineries for producing either fule or both;

complete refinery installations;

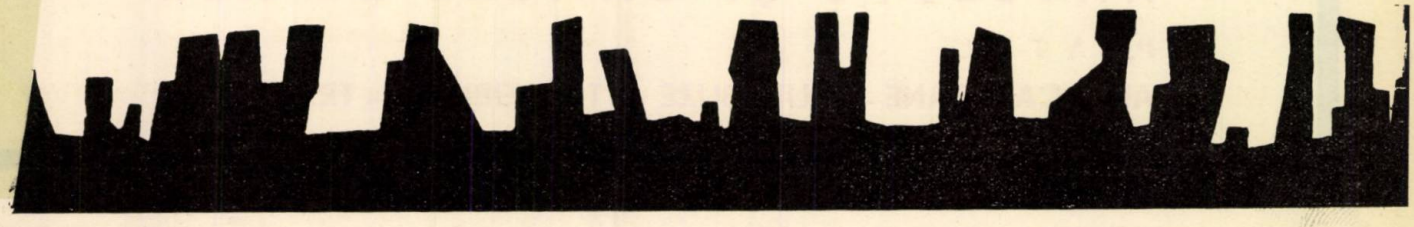
equipment for refinery installations;

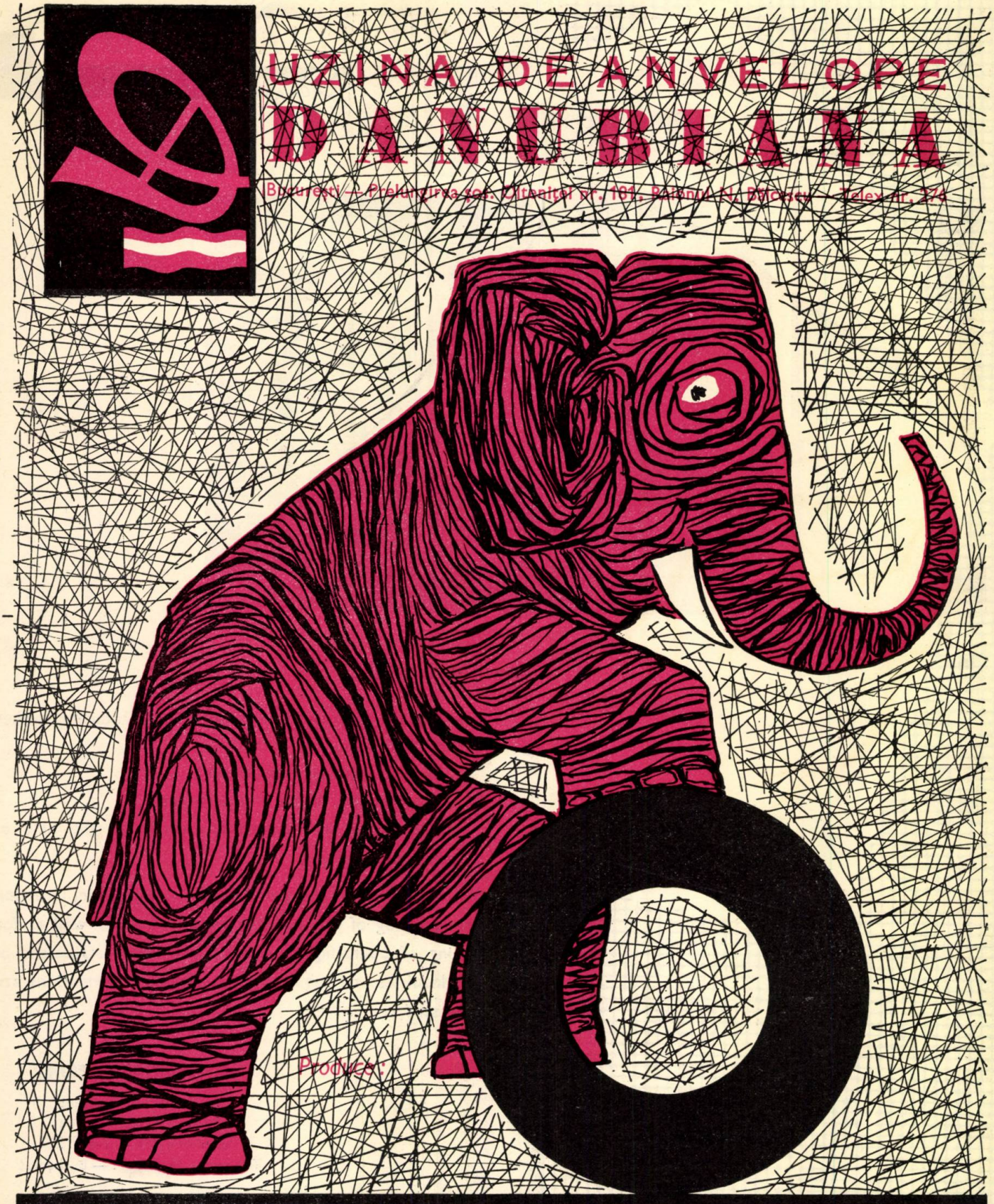
designs, studies and research works in the field of petroleum refining.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered as well as for the training of operating personnel in similar installations of Romania. Inquiries and requests for additional informations are to be adressed to:

INDUSTRIALEXPORT

2. Gabriel Péri Street
Bucharest — Romania
Telephone 116 — Telex 214
Telegrams Indexport — Bucharest




UZINA DE ANVELOPE
DANUBIANA
Bucureşti — Prelungirea şos. Olteniţei nr. 101, Raionul N. Bălcescu — Telex nr. 274
Produce:

ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER

PENTRU

AUTOCAMIOANE — AUTOBUZE — TROLEIBUZE — TRACTOARE

UIC
VALEA CĂLUGĂREASCĂ

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

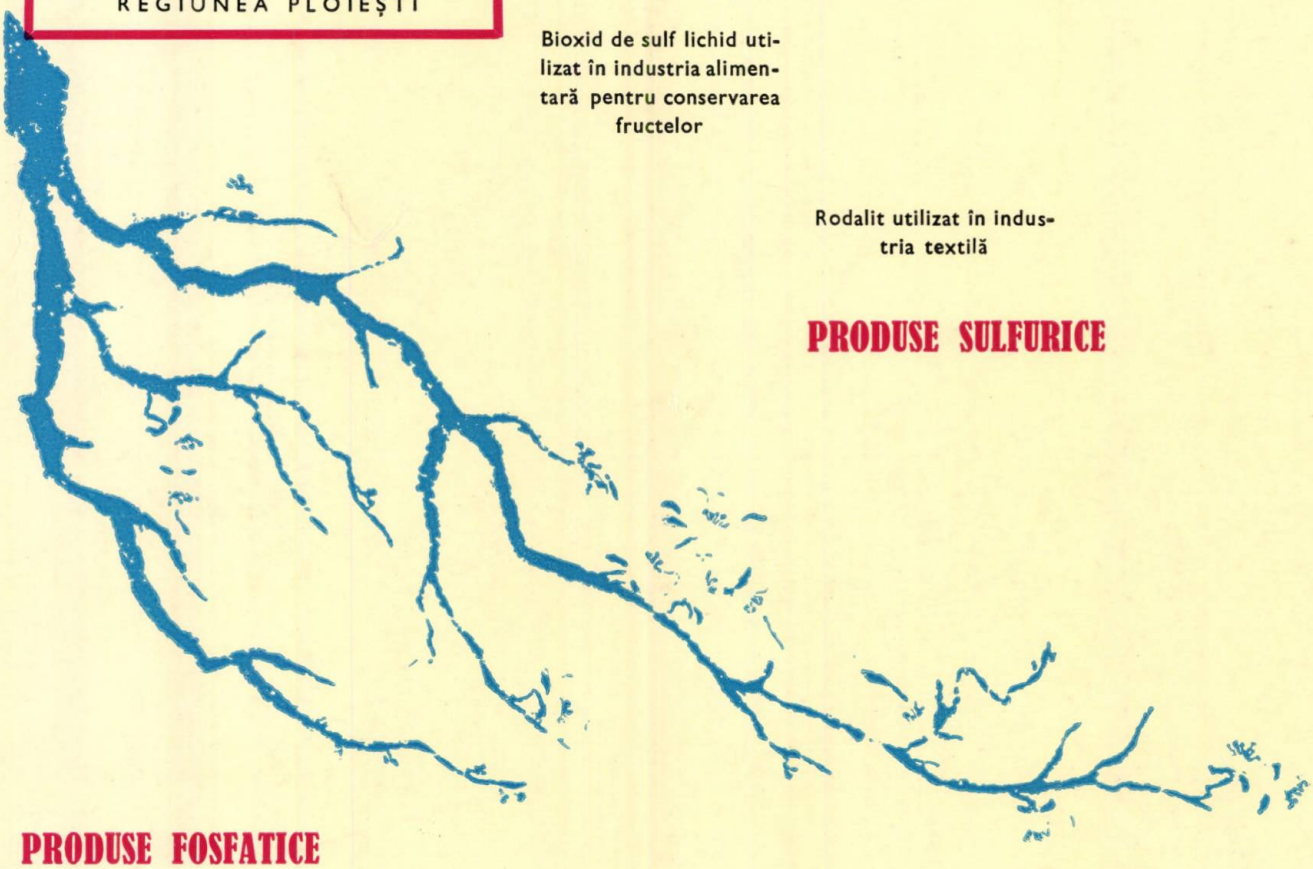
Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrășăminte lor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenților și a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranților și în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Rodalit utilizat în industria textilă



PRODUSE SULFURICE

PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră și alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenților

Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Săruri de fosfatare:

Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea și tragerea țevilor la rece

Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite

Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricțiune

Fosfat disodic utilizat în industria detergenților

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

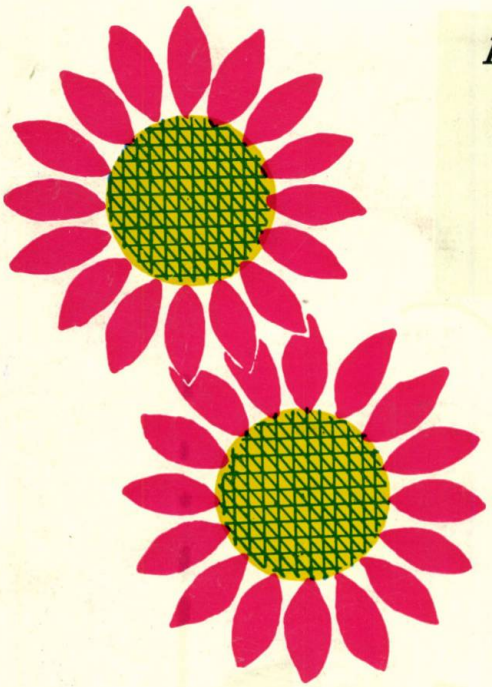
UZINA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

1967 FEB 27

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ



Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERALVA

12

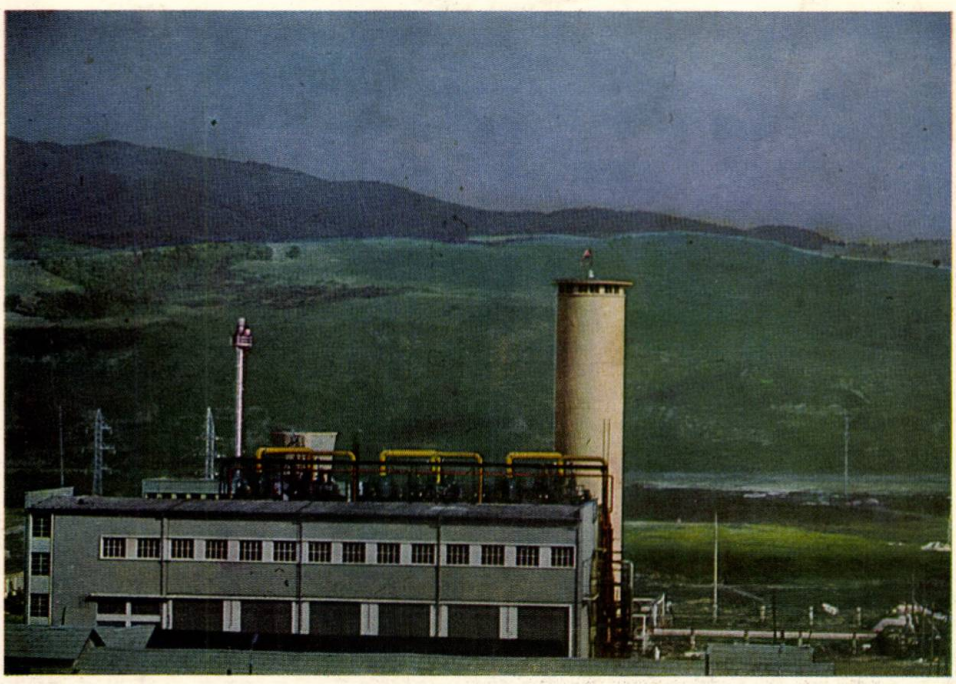
DECEMBRIE 1966
Vol. 17, p. 719 — 780

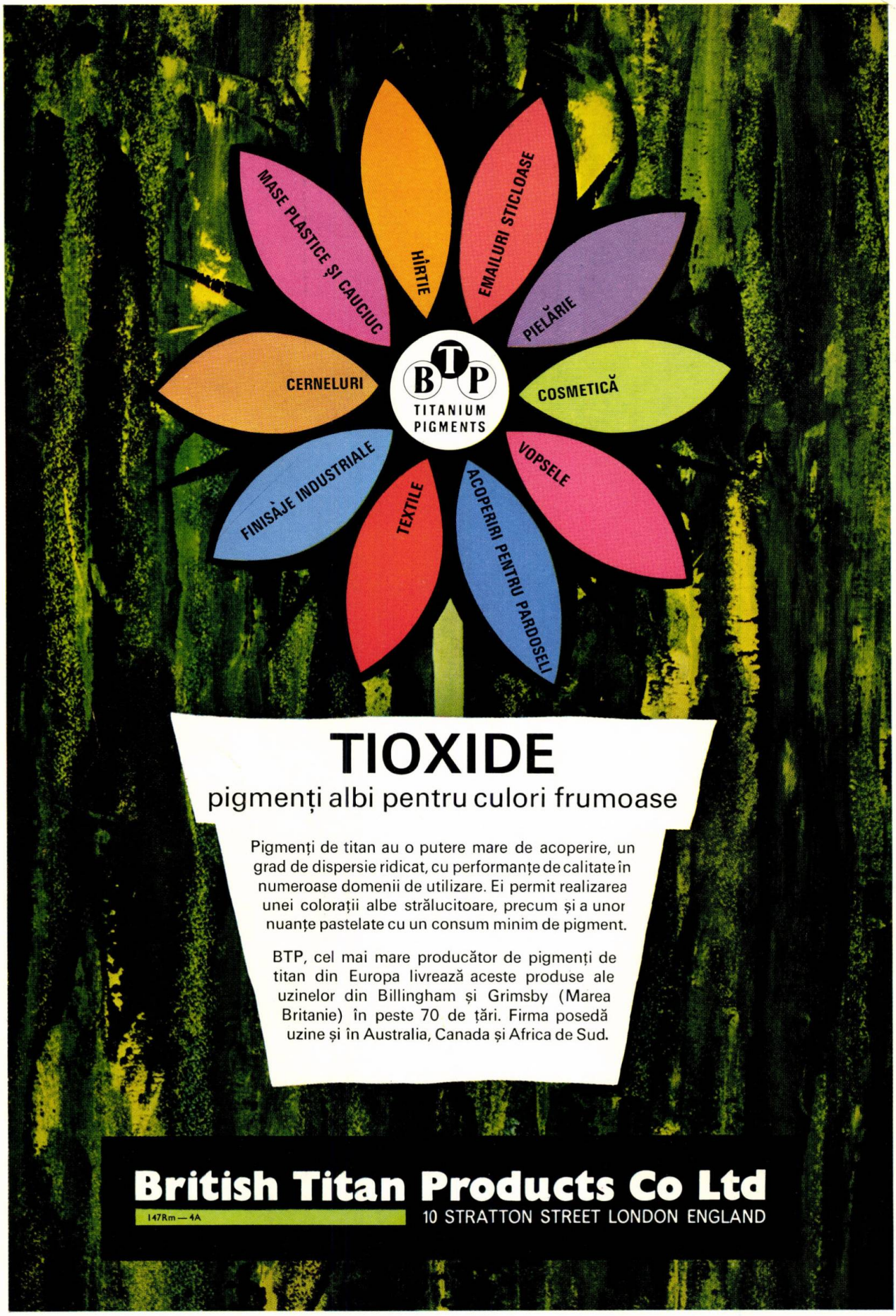
★

BUCUREȘTI

★

ROMÂNIA




MASE PLASTICE ȘI CAUCIUC
HÎRTIE
EMAILURI STICLOASE
PIELĂRIE
CERNELURI
BTP
TITANIUM PIGMENTS
COSMETICĂ
FINISAJE INDUSTRIALE
TEXTILE
ACOPERIRI PENTRU PARDOSELI
VOPSELE
TIOXIDE
pigmenți albi pentru culori frumoase
Pigmenți de titan au o putere mare de acoperire, un grad de dispersie ridicat, cu performanțe de calitate în numeroase domenii de utilizare. Ei permit realizarea unei colorații albe strălucitoare, precum și a unor nuanțe pastelate cu un consum minim de pigment.
BTP, cel mai mare producător de pigmenți de titan din Europa livrează aceste produse ale uzinelor din Billingham și Grimsby (Marea Britanie) în peste 70 de țări. Firma posedă uzine și în Australia, Canada și Africa de Sud.
British Titan Products Co Ltd
147Rm — 4A
10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * *	719—721	Centenarul Academiei Republicii Socialiste România
WANG IU şi WANG WEI IUAN	722—729	Sinteza totală a insulinei cristalizate
R. Z. TUDOSE şi GH. CRISTIAN	730—733	Coloană cu spirală pentru extracţia lichid-lichid
L. ESAYAN	734—739	Folosirea maşinilor electronice de calcul în ingineria chimică. Nota I
FL. COCU	740—743	Sinteza fenilacetamidelor α-alchilate. I. Hidroliza fenilacetonitrililor α-alchilaţi în amidele corespunzătoare cu acid polifosforic
A. BĂRBAT	744—747	Obţinerea şi purificarea trioxanului
T. WEXLER şi F. SCHEUERMANN	748—750	Utilizări ale săpunurilor metalice în industrie
A. MOSCOVICI, N. MĂRICUŢĂ şi E. COCOŞCO	751—757	Extracţia telurului din soluţii acide şi alcaline. Nota I
D. LAUDONIU, I. NIEDERKORN şi N. POPESCU	758—762	Contribuţii la stabilirea condiţiilor optime de obţinere a triclorsilanului în pat fluidizat

SCURTE COMUNICĂRI

N. ARSENESCU	763—764	Acţiunea monoclorurii de sulf asupra *p*-nitrofenilhidrazinei, *p*-iod-N-fenilhidroxilaminei şi a unor nitrozoderivaţi aromatici
ST. ANASTASIU, E. JELESCU, R. STOICA, M. MARŞEU şi A. ŞTEFĂNESCU	764—765	Aspecte privind sinergismul agenţilor de suprafaţă în cazul udării suprafeţelor metalice
Z. SZENTMIHALYI	765	Determinarea rapidă a substanţelor solubile din oxidul roşu de fier rezultat din nămolul roşu de la fabricarea aluminei
A. TURUTA şi M. PAL	765—766	Metodă complexonometrică de determinare a peroxizilor în stiren
T. IONESCU şi GH. POPESCU	766—767	Contribuţii la determinarea compuşilor fluorului în aer
		CRONICĂ 767—768
		DOCUMENTARE 769—777
		INFORMAŢII ECONOMICE 778—779
		CĂRŢI NOI 780

COMITETUL DE REDACŢIE

Dr. ing. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe copertă reprezintă vedere parţială a instalaţiei de acetilenă de la Combinatul chimic— Borzeşti

On the cover: A parti l view of the "BORZEŞTI" Chemical Combine — The acetylene Plant

На первой обложке: частичный вид ацетиленовой установки на химическом комбинате в г. Борзешт

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

Contents

***

The Centenary of the Academy of the Socialist Republic of Romania .. 719

WANG YU and WANG WEI YUAN,
Total Synthesis of crystaline insulin 722

R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN,
A column with spirale for the liquid-liquid extraction 730

L. ESAYAN,
The utilization of electronic calculating machines in the chemical engineering 734

FL. COCU,
The synthesis of α-alkylized phenylacetamides. I. The hydrolysis of α-alkylized phenylacetonitriles in the respctive amides by polyphosphoric acid 740

A. BĂRBAT,
The obtaining and the purification of the trioxane 999

T. WEXLER and F. SCHEUERMAN,
Some utilizations of metallic soaps 744

A. MOSCOVICI, N. MĂRICUŢĂ and E. COCOŞCO,
The extraction of the tellurium from acid and alkaline solutions by cementing. I. Note..... 751

D. LAUDONIU, I. NIEDERKORN, and N. POPESCU,
Some contributions to the establishment of optimum conditions for the obtaining of the trichlorosilane in fluidized bed 758

BRIEF REPORTS
N. ARSENESCU,
The action of the sulphur monochloride on the para-nitrophenylhydrazine, on the para-iodo-N-phenylhydroxylamine and on some aromate nitrosocompounds..... 763

ST. ANASTASIU, E. JELESCU, R. STOICA, M. MARŞEU, A. ŞTEFĂNESCU,
Some aspects of the synergism of surface agents in case of metallic surface wetting..... 764

Z. SZENTMIHALYI,
The interphasic rapid determination of the soluble substances from the red-iron oxide resulted from the sludge..... 765

A. TURUTA and M. PAL,
The complexonometric method for the determination of the peroxides in the styrene 765

T. IONESCU and GH. POPESCU,
Some contributions to the determination in the air of the fluorine compounds .. 766

CHRONICLE 767

DOCUMENTATION 769

ECONOMIC INFORMATION 778

NEW BOOKS 780

R. Z. Tudose and Gh. Cristian: **A column with spirale! for liquid-liquid extraction**

In the work is described a column for the liquid-liquid extraction. The column is equipped inside with a spirale in which is made a series of square and rectangular orifices. By cutting out of these orifices from three sides and by bending the cutting out portion up and down, results a series of blades which, due to the flowing, determines a reciprocal dispersion of the phases through the orifices.

The column efficacy is superior than the efficacy of the other types of unmechanized extraction apparatus.

Rev. Chim. 17, 12, p. 730

D. C. 66.061.5:66.048.37

Fl. Cocu: **The synthesis of α-alkylized phenylacetamide. I. The hydrolysis of α-alkylized phenylacetonitriles in respective amides by polyphosphoric acid**

In the work is presented a modified method for the synthesis of α-alkylphenylacetamides by direct transformation of the nitriles in amides, by the hydrolysis with polyphosphoric acid.

Yields of 70–90% are obtained.

Rev. Chim. 17, 12, p. 740

D. C. 547.586.2:542.938

A. Moscovici, N. Maricuţă, E. Cocoşco: **The extraction of the tellurium from acide and alkaline solutions by cementing. I. Note**

The experimental works of tellurium cementing with different metals from synthetic acid and alkaline solutions are presented.

Some theoretic considerations are made about the kinetics of cementing process and about the factors which it influence.

Rev. Chim. 17, 12, p. 751

D. C. 669.777:621.785.52

D. Laudoniu, I. Niederkorn and N. Popescu: **Some contributions to the establishment of optimum conditions for the obtaintion of the trichlorsilane in fluidized bed**

Are presented the experimental results concerning the influence of the temperature of the contact time and of the hydrogen addition, on the synthesis reaction of the trichlorsilane, from gaseous hydrochloric acid and technical silicon.

When the temperature rises from 260 to 400°C, the content in trichlorsilane decreases with about 30%. It has been found that when the concentration of the hydrogen increases, an augmentation of the trichlorsilane concentration in the reaction products has also been noticed.

The maximum reaction rate is attained for $P_{H_2}/_{HCl} = 0{,}28$ ration.

Rev. Chim. 17, 12, p. 758

D. C. 546.287'13:66.096

Содержание

***** Столетие Академии Социалистичесой Республики Румыния 719**

ВАНГ ИЮ и ВАНГ ВЕЙ ИУАН
Общий синтез кристаллизованного инсулина 722

Р. З. ТУДОСЕ и Г. КРИСТИАН
Колонка со спиралью для экстракции жидкость-жидкость... 730

Л. ЕСАЯН
Применение счетных электронных машин в химическом инженерстве (заметка I). **734**

Ф. КОКУ
Синтез алкилированных фенилацетамидов α I. Гидролиз алкилированных фенилацетонитрилов α в соответствующие амиды с полифосфорной кислотой 740

А. БЭРБАТ
Получение и очистка триоксана 744

Т. ВЕКСЛЕР и Ф. ШЕУЕРМАН
Использование металлического мыла в промышленности.... 748

А. МОСКОВИЧ, Н. МАРИКУЦЭ и Е. КОКОШКО
Высаливание теллура из кислых и щелочных растворов посредством цементации 751

Д. ЛАУДОНИУ, И. НИДЕРКОРН и Н. ПОПЕСКУ
К вопросу определения оптимальных условий по получению трихлорсилана в жидких фазах 758

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
Н. АРСЕНЕСКУ
Действие монохлористой серы на паранитрофенилгидразин, параиод-N-фенилгидроксиламин и ряда ароматических нитрозопроизводных..... 763

ШТ. АНАСТАСИУ, Е. ЖЕЛЕСКУ, Р. СТОЙКА, М. МАРШЕУ, А. ШТЕФЭНЕСКУ
Аспекты по синергизму поверхностных веществ во время полива металлических поверхностей 764

З. СЗЕНТМИХАЛИ
Межфазное скоростное определение растворяемых веществ из окиси железа полученного из шлама 765

А. ТУРУТА и М. ПАЛ
Комплексометрический метод по определению перекисей в стироне 765

Т. ИОНЕСКУ и Г. ПОПЕСКУ
К вопросу определения составных фтора в воздухе 766

ХРОНИКА 767
ДОКУМЕНТАЦИЯ 769
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 778
НОВЫЕ КНИГИ 780

Р. З. Тудосе, Г. Кристиан: **Колонка со спиралью для экстракции жидкость-жидкость.**

В работе описывается колонка для экстракции жидкость-жидкость. Внутри колонки имеется спираль в которой сделано ряд отверстий квадратной или прямоугольной формы. Путем вырезывания отверстий с трех строон и сгибания вниз или вверх вырезанной полосы, образуется ряд лопаток, которые благодаря течению вызывают взаимную дисперсию фаз через отверстия. Эффективность колонки более высокая чем у других аппаратов типа немеханизированной экстракции.

Rev. Chim. 17, 12, p. 730
Д. К. 66.061.5:66.048.37

Ф. Коку: **Синтез алкилированных фенилацетатамидов α I. Гидролиз алкилированных фенилацетонитрилов α в соответствующих амидах с полифосфорной кислотой**

В работе описывается измененный метод для синтеза алкилфенолацетомидов посредством прямого превращения нитрилов в амиды, гидролизом полифосфорной кислотой. Получаемый выход равен 70—90%.

Rev. Chim. 17, 12, p. 740
Д. К. 547.586.2:542.938

А. Москович, М. Марикуцэ, Е. Кокошко: **Высаливание теллура из кислых и щелочных растворов посредством цементации**

Заметка I.

Описываются опытные работы по цементации теллура из синтетических кислых и щелочных растворов с различными металлами. Приводится ряд теоретических соображений по кинетике процесса цементации и факторам которые влияют на него.

Rev. Chim. 17, 12, p. 751
Д. К. 669.777':621.785.52

Д. Лаудониу, И. Нидеркорн и Н. Попеску: **К вопросу определения оптимальных условий по получению трихлорсилана в жидких фазах.**

Приводятся опытные результаты по влиянию температуры, продолжительности контакта и добавки водорода на синтетизированную реакцию трихлорсилана из соляной, газовой кислоты и технического силиция. Констатировали что при повышении температуры от 260°C до 400°C, содержание трихлорсилана уменьшается приблизительно на 30%. Констатировали также, что при увеличении концентрации водорода возрастает и концентрация трихлорсилана в продуктах реакции. Максимальная скорость реакции достигается при соотношении $P_{H_2}/P_{HCl} = 0{,}28$.

Rev. Chim. 17, 12, p. 758
Д. К. 546.287'13:66.096

Inhalt

***

Das Zentemarum der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien 719

WANG IU und WANG WEI IUAN,
Die Gesamtsynthese von kristallisiertem Insulin 722

R. Z. TUDOSE und GH. CRISTIAN,
Die Spiralkolonne für Flüssig-Flüssig-Extraktion..... 730

L. ESAYAN,
Die Anwendung der elektronischen Rechenmaschinen im Chemie-Ingenieurwesen Note I 734

FL. COCU,
Synthese der α-alkylierten Phenylazetamide I. Hydrolyse der α-alkylierten Phenylazetonitrile zu den entsprechenden Amiden mit Polyphosphorsäure 740

A. BĂRBAT,
Herstellung und Reinigung von Trioxan 744

T. WEXLER und F. SCHEUERMAN,
Die Verwendung von Metallseifen in der Industrie 748

A. MOSCOVICI, N. MĂRICUŢĂ und E. COCOŞCO,
Die Gewinnung von Tellur aus sauren und alkalinen Lösungen durch Zementieren. Note I. 751

D. LAUDONIU, I. NIEDERKORN und N. POPESCU,
Beiträge zur Festlegung der optimalere Herstellungsbedingungen vor Trichlorsilan im Fliessbett 758

KURZREFERATE

N. ARSENESCU,
Die Wirkung von Schwefelmonochlorid auf Paranitrophenylhydrazin, para-Iod-N-phenylhydroxylamin und auf einige aromatische Nitrosoderivate 763

ST. ANASTASIU, E. JELESCU, R. STOICA, M. MARŞEU, A. ŞTEFĂNESCU,
Aspekte des Synergismus oberflächenaktiver Mittel bei Benetzung von Metalloberflächen 764

Z. SZENTMIHALYI,
Eine schnelle Zwischenphasenbestimmung der löslichen Substanzen des aus dem Schlamm erhaltenen roten Eisenoxydes 765

A. TURUTA und M. PAL,
Die komplexonometrische Methode zur Bestimmung der Peroxyde im Styrol 765

T. IONESCU und GH. POPESCU,
Beiträge zur Bestimmung der Fluorverbindungen in der Luft..... 766

CHRONIK 767

DOKUMENTIERUNG 769

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 778

NEUE BÜCHER 780

R. Z. Tudose, Gh. Cristian: **Die Spiralkolonne für Flüssig-Flüssig-Extraktion**

In dem Beitrag wird eine Kolonne für Flüssig-Flüssig-Extraktion beschrieben. Die Kolonne ist im Innern mit einer Spirale, die eine Reihe quadratischer oder rechteckiger Öffnungen aufweist, versehen. Durch dreiseitiges Ausschneiden der Öffnungen und Umbiegen der ausgeschnittenen Teile nach oben oder unten, bilden sich eine Reihe Paletten welche bei Durchfluss eine gegenseitige Dispersion der Phasen durch die Öffnungen hervorrufen.

Der Wirkungsgrad dieser Kolonne ist grösser als derjenige anderer nichtmechanisierter Typen von Extraktionsapparaten.

Rev. Chim. 17, 12, p. 730
D. K. 66. 061,5: 66. 048. 37

Fl. Cocu: **Synthese der α-alkylierten Phenylazetamide. I. Hydrolyse der α-alkylierten Phenylazetonitrile zu den entsprechenden Amiden mit Polyphosphorsäure**

In dem Artikel wird eine abgeänderte Methode für die Synthese der α-Alkylphenylazetoamide durch direkte Umwandlung der Nitrile in Amide durch Hydrolyse mit Polyphosphorsäure beschrieben.

Es werden Ausbeuten von 70–90% erzielt.

Rev. Chim. 17, 12, p. 740
D. K. 547. 586.2. 542. 938

A. Moscovici, N. Maricuţă, E. Cocosco: **Die Gewinnung von Tellur aus sauren und alkalinen Lösungen durch Zementieren. Note I.**

Es werden Versuche über die Zementierung von Tellur aus synthetischen sauren und alkalinen Lösungen mit verschiedenen Metallen beschrieben.

Eine Reihe theoretischer Betrachtungen über die Kinetik des Zementierungsprozesses und die ihn beeinflussenden Faktoren werden aufgestellt.

Rev. Chim. 17, 12, p. 751
D. K. 669. 777: 621. 785. 52

D. Laudoniu, I. Niederkorn und N. Popescu: **Beiträge zur Festlegung der optimalen Herstellungsbedingungen von Trichlorsilan im Fliessbett**

Es werden Versuchsergebnisse bezüglich des Einflusses der Temperatur, Kontaktdauer und Zugabe von Wasserstoff auf die Synthese von Trichlorsilan aus gasförmiger Salzsäure und technischem Silicium angeführt.

Es wird festgestellt, dass bei Temperaturanstieg von 260 bis 400°C der Trichlorsilangehalt um ungefähr 30% fällt. Bei anwachsender Wasserstoffkonzentration steigt auch der Trichlorsilan-Anteil in den Reaktionsprodukten. Die Höchstgeschwindigkeit der Reaktion wird bei einem Verhältnis von $P_{H_2}/P_{HCl} = 0{,}28$ erreicht.

Rev. Chim. 17, 12, p. 758
D. K. 546. 287.13: 66. 096

Sommaire

* * *

Le Céntenaire de la République Socialiste de Roumania 719

WANG JU et WANG WEI JUAN,
Synthèse totale de l'insuline cristallisée 722

R. Z. TUDOSE et GH. CRISTIAN,
Colonne à spirale pour extraction liquide-liquide 730

L. ESAYAN,
Emploi des calculatrices électroniques dans le génie chimique. Note I...... 734

FL. COCU,
Synthèse des phénylacétamides α-alcolylées. I. Hydrolyse des phénylacétonitriles α alcoylés en amides correspondantes par l'acide polyphosphorique 740

A. BĂRBAT,
Obtention et purification du triomone 744

T. WEXLER et F. SCHEUERMAN,
Emploi des savons métalliques dans l'industrie 748

A. MOSCOVICI, F. MĂRICUTZĂ et. E. COCOŞCO,
Extraction du tellure à partir des solutions acides et alcalines par cémentation. Note I. 751

D. LAUDONIU, I. NIEDERKORN et N. POPESCU,
Contribution à l'établissement des conditions optima d'obtention du trichlorosilane en lit fluidisé 758

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. ARSENESCU,
Action du monochlorure de soufre sur la paranitrophénylhydrazine, para-iodo-N-phénylhydroxylamine et sur certains nitrosodérivés aromatiques..... 763

ST. ANASTASIU, E. JELESCU, R. STOICA, M. MARŞEU, A. ŞTEFĂNESCU,
Sur le synergisme des agents de surface en tant que mouillants pour les surfaces métalliques 764

N. SZENTMIHALYI,
Détermination interphasique rapide des substances solubles de l'oxyde rouge de fer résultant de la boue 765

A. TURUTA et M. PAL,
Méthode complexométrique de détermination des peroxydes dans le styrène.. 765

T. IONESCU et GH. POPESCU,
Contribution à la détermination des composés du fluor dans l'air..... 766

CHRONIQUE 767
DOCUMENTATION 769
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES .. 778
LIVRES NOUVEAUX 780

R. Z. Tudose, Gh. Cristian: **Colonne à spirale pour extraction liquide-liquide**

On décrit une colonne pour l'extraction liquide-liquide. La colonne est munie à l'intérieur d'une spirale dans laquelle est pratiquée une série d'orifices de forme carrée ou rectangulaire. En découpant ces orifices sur trois côtés et en pliant les portions découpées vers le haut ou le bas, il se forme une série de palettes qui, à cause de l'écoulement, déterminent la dispersion réciproque des phases pas les orifices.

L'efficacité de la colonne est supérieure à celle des autres types d'appareils d'extraction non mécanisés

Rev. Chim. 17, 12, p. 730
C. D. 66.061.5:66.048.37

Fl. Cocu: **Synthèse des phénylacétamides α-alcolyées. I. Hydrolyse des phénylacétonitriles α-alcoylés en amides correspondantes par l'acide polyphosphorique**

On présente une méthode modifiée de synthèse des α-alcolyphénylacétamides par transformation directe des nitriles en amides, par hydrolyse par l'acide polyphosphorique. On obtient des rendements de 70 à 90%.

Rev. Chim. 17, 12, p. 740
C. D. 547.586.2:542.938

A. Moscovici, N. Maricutza et E. Cocosco: **Extraction du tellure à partir des solutions acides et alcalines par cémentation.** Note I.

On présente les travaux expérimentaux de cémentation du tellure des solutions synthétiques acides et alcalines par divers métaux.

On fait une série de considérations théoriques sur la cinétique du processus de cémentation et sur es facteurs qui l'influencent.

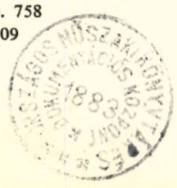
Rev. Chim. 17, 12, p. 751
C. D. 669.777.621.785.52

D. Laudoniu, I. Niederkorn, et N. Popescu: **Contribution à l'établissement des conditions optima d'obtention du trichlorosilane en lit fluidisé**

On présente les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la température, du temps de contact et de l'addition d'hydrogène sur la réaction de synthèse du trichlorosilane à partir de l'acide chlorhydrique gazeux et du silicium technique.

On constate que par élévation de la température de 260 à 400°C, la teneur en trichlorosilane diminue d'environ 30%. On a aussi constaté que pour une augmentation de la concentration d'hydrogène, la concentration de trichlorosilane dans les produits de réaction s'accroit. La vitesse maxima de la réaction est atteinte pour un rapport de $P_{H_2}/P_{HCl} = 0{,}28$.

Rev. Chim. 17, 12, p. 758
C. D. 546.287.13:66.09



CENTENARUL ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Între 26 septembrie și 3 octombrie 1966, Academia Republicii Socialiste România și-a sărbătorit — sub președinția de onoare a Comitetului Central al Partidului Comunist Român, a Consiliului de Stat și a Consiliului de Miniștri — un secol de existență. A fost o sărbătoare a științei și culturii românești, a tradițiilor de căutare a trecutului și a noului, o recunoaștere a strădaniilor intelectualității progresiste românești pentru evocarea și stabilirea pe bază științifică a permanenței noastre istorice în această parte a lumii și pentru făurirea unității naționale și a unității limbii și, totodată, o afirmare a dorinței noastre continue de prietenie și colaborare culturală cu celelalte popoare.

Deși au existat, în provinciile românești, asociații culturale mai vechi, Academia Republicii Socialiste România își numără anii de la înființarea *Societății literare române* la 1 aprilie 1866. Curînd, la 1 august 1867, Societatea literară își schimbă numele în *Societatea academică română* și apoi, la 30 martie 1879, în *Academia română*. Transformarea sa în *Academia Republicii Populare Române*, la 9 iunie 1948, și în *Academia Republicii Socialiste România*, la 21 august 1965, nu a fost numai o modificare de nume, ci o schimbare profundă prin adoptarea unei noi concepții asupra conținutului și metodei, adaptate noilor cerințe ale științei contemporane și ale statului nostru socialist.

Cu toate schimbările de nume, de structură și de organizare și cu toate rigorile istorice, Academia Republicii Socialiste România a avut de-a lungul celor 100 de ani ai săi o continuitate de fapt și mai cu seamă de țel: servirea națiunii române prin promovarea culturii și științei.

Începînd, în 1866, cu sarcina publicării unei gramatici și a unui dicționar, rolul Academiei Republicii Socialiste România a crescut continuu. Marile sarcini actuale reflectă importanța cu totul deosebită în civilizația modernă și în societatea socialistă a științei și culturii; aceste sarcini sînt: *a)* să contribuie direct la propășirea științei și culturii; *b)* să dezvolte și să folosească cuceririle științei și culturii pentru construirea socialismului și comunismului în țara noastră și pentru apărarea păcii; *c)* să întrețină și să dezvolte relații de colaborare cu instituții științifice din alte țări.

Pentru îndeplinirea acestor sarcini, Academia Republicii Socialiste România își desfășoară acum activitatea în 13 secții de specialitate, cu 56 unități de cercetare, în care lucrează peste 2 000 de cercetători. Academia Republicii Socialiste România are filiale în orașele Cluj și Iași și baze de cercetări științifice în orașele Timișoara și Tîrgu-Mureș.

O bogată bibliotecă este deținătoarea unor valoroase colecții vechi; ea furnizează informarea și documentarea, indispensabile cercetării moderne.

Personalități proeminente, din toate domeniile culturii și științei românești, au fost membri ai Academiei: Ion Heliade Rădulescu, primul președinte al Societății academice, Mihail Kogălniceanu, Vasile Alecsandri, Ion Ionescu de la Brad, Titu Maiorescu, Alexandru Xenopol, Nicolae Iorga, Petre Poni, de două ori președinte al Academiei, Constantin Istrati, Victor Babeș, Ioan Cantacuzino, Gheorghe Marinescu, Gheorghe Țițeica, Emil Racoviță, Nicolae Titulescu, Dimitrie Pompei și alții.

Numele lor și al multor alți membri și colaboratori ai Academiei sînt legate de opere științifice și culturale dominante pentru dezvoltarea țării noastre, a științelor pe care le slujeau și a civilizației.

La sesiunea solemnă din 26 septembrie 1966, consacrată sărbătoririi centenarului Academiei Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., a spus în cuvîntul său de salut: « Istoria noastră cuprinde o bogată galerie de personalități ilustre — animate de pasiunea cercetătorului și de adîncă dragoste de patrie — care, în acest veac de existență a Academiei, au dezvoltat tezaurul de valori spirituale al României, și-au adus contribuția la progresul societății. Noi aducem azi un fierbinte omagiu tuturor celor care, de-a lungul vremii, închinîndu-și energia, talentul și puterea creatoare patriei, viitorului națiunii noastre, au ridicat, prin munca lor asiduă și entuziastă, edificiul trainic al culturii poporului român ». Și, mai departe, după ce expune importanța științei în epoca modernă arată: « Principiile umanismului socialist dau un înalt sens științei și artei, ridică valoarea creației cultural-științifice la un nivel pe care nu l-a atins niciodată în trecut ».

În cuvîntarea sa, acad. Miron Nicolescu, președintele Academiei Republicii Socialiste România, a exprimat, în numele oamenilor de știință și cultură, sentimentele de profundă mulțumire pentru cuvintele calde ale tovarășului Nicolae Ceaușescu și pentru înalta prețuire și sprijinul pe care partidul și guvernul le dau științei românești; a făcut apoi o succintă prezentare a istoriei, a realizărilor, a problematicii actuale și de perspectivă ale Academiei Republicii Socialiste România și a încheiat cu angajamentul slujitorilor științei și culturii românești « de a-și intensifica activitatea pentru continuarea și îmbogățirea tradițiilor științifice și culturale făurite de poporul nostru, în domeniul istoriei sale milenare, de a ridica creația științifică la nivelul cerințelor vremurilor pe care le trăim, de a ne servi patria și de a contribui, alături de toți oamenii muncii, la înflorirea națiunii române».

La sărbătorirea centenarului Academiei Republicii Socialiste România au participat, ca invitați, reprezentanți ai Academiilor sau ai altor Instituții de cultură din 27 de țări; ei au prezentat salutul, felicitările și urările lor prezidiului Academiei Republicii Socialiste România.

Din domeniul chimiei au participat:

Ş. *Frantisek* (R. S. Cehoslovacă), preşedintele Academiei de ştiinţe R.S.C. şi membru de onoare al Academiei Republicii Socialiste România.

D.C. Martin (Marea Britanie), secretar executiv al Societăţii regale.

H.W. Thompson (Marea Britanie), vicepreşedinte şi secretar cu probleme externe al Societăţii regale.

J. Roche (Franţa), reprezentant al Academiei de ştiinţe.

D. Hornig (S.U.A.), consilier special al preşedintelui S.U.A. pentru ştiinţă şi tehnică, reprezentant al Academiei naţionale de ştiinţe.

Sărbătorirea solemnă a centenarului Academiei Republicii Socialiste România a fost precedată — între 21 şi 24 septembrie — de o sesiune generală ştiinţifică.

În şedinţa din 21 septembrie, după cuvîntul de deschidere al acad. M. Nicolescu, preşedintele Academiei Republicii Socialiste România, cei patru vicepreşedinţi au vorbit despre realizările şi perspectivele în ştiinţele matematice, fizice, chimice, geologice şi geografice (acad. S. Ţiţeica), în ştiinţele tehnice (acad. R. Răduleţ), în ştiinţele biologice (acad. St. Milcu), în ştiinţele sociale (acad. At. Joja).

Lucrările sesiunii au continuat în şedinţe de referate şi comunicări ştiinţifice pe secţii, corespunzînd secţiilor Academiei. Lucrările secţiilor au început cu o comunicare privind dezvoltarea ştiinţelor, specifice fiecărei secţii, în România.

În secţia a III-a, « Ştiinţe chimice », acad. C. D. Neniţescu, preşedintele secţiei, a vorbit despre « Dezvoltarea ştiinţelor chimice în România ».

Au fost amintite: îndeletnicirile vechi legate de chimie din provinciile româneşti, cartea lui Dimitrie Cantemir, care cuprinde doctrinele alchimistului van Helmont, şcolile superioare cu caracter de Academie — organizate la Iaşi de Vasile Lupu şi la Bucureşti de Şerban Cantacuzino şi Constantin Brîncoveanu — în care se studia şi chimia, calendarele lui Asachi, Societatea de medici naturalişti din Iaşi (1833), înfiinţarea primului « cabinet » experimental de fizică şi chimie (1840) de către prof. T. Stamati de la Academia Mihăileană, unde a predat cursurile de chimie şi prof. C. Zefirescu, înfiinţarea laboratoarelor la Bucureşti prin munca lui Carol Davila şi a colaboratorului său Alfred Bernarth Landwoy, activitatea primilor profesori universitari de chimie: Ştefan Micle la Universitatea din Iaşi (înfiinţată în 1860) şi Alexe Marin la Universitatea din Bucureşti (înfiinţată în 1864). Epoca cercetărilor originale începe cu Petre Poni (1841—1925) la Iaşi (petrol, sare, minerale, ape minerale) şi Constantin Istrati (1850—1918) la Bucureşti (cercetări asupra bogăţiilor naturale din ţară, nomenclatura în chimia organică) şi continuă cu lucrări din ce în ce mai importante, care încep să aibă un rol în mişcarea chimică mondială: Saligny studiază, în laboratorul Şcolii de poduri şi şosele, petrolul românesc; L. Edeleanu descoperă (1910), la Institutul geologic, rafinarea selectivă a petrolului cu bioxid de sulf lichid, N. Dănăilă studiază, cu colaboratorii săi, la Institutul de chimie industrială, petrolul şi cărbunii româneşti; Al. Zaharia, I. Voicu şi D. Moţoc fac studii de chimie agricolă şi alimentară. Sînt semnalate apoi contribuţiile în chimia anorganică (complecşi) ale lui N. Costăchescu, R. Cernătescu, Gh. Spacu şi Raluca Ripan; în chimia analitică, ale lui Gh. Spacu, S.A. Atanasiu, Raluca Ripan, I. Murgulescu, C. Drăgulescu şi P. Spacu; în chimia organică ale lui C. D. Neniţescu, D. Rădulescu, C. V. Gheorghiu, A. Ostrogovici, I. Tănăsescu; în chimia fizică, ale lui G. G. Longinescu, P. Bogdan, R. Cernătescu, N. Bărbulescu, I. Murgulescu E. Angelescu, şi C. Drăgulescu.

Ca urmare a politicii clarvăzătoare a partidului, după 1944, cercetarea chimică a luat un mare avînt în acelaşi timp cu crearea unei puternice industrii chimice bazate pe bogatele resurse naturale (petrol, metan, cărbune, sare şi metale) ale ţării; cercetarea s-a dezvoltat în institutele Academiei Republicii Socialiste România de la Bucureşti (Centrul de chimie fizică, organică şi anorganică), Cluj, Iaşi şi Timişoara, în institutele Ministerului Industriei Chimice (ICECHIM, PETROCHIM, CHIMIGAZ, IPCFS, ICCF şi Institutul de metale neferoase şi rare, la care se adaugă patru laboratoare centrale şi 11 laboratoare uzinale) şi ale Ministerului Petrolului. Pentru îmbunătăţirea organizării, orientării şi coordonării activităţii ştiinţifice a luat fiinţă Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice.

În continuare sînt indicate unele dintre direcţiile actuale de cercetare:

— *În chimia fizică:* structura compuşilor coordinativi şi a unor combinaţii moleculare cu transfer de sarcină, amestecurile binare de săruri topite, mecanismul unor reacţii în medii solide, oxidarea superficială a unor metale, reducerea unor oxizi metalici, comportarea electrochimică a unor aliaje, coroziune şi protecţia contra coroziunii (Universitatea Bucureşti şi Centrul de cercetări de chimie fizică).

— *În chimie anorganică şi analitică:* compuşi noi ai pămînturilor rare cu acizi mono- şi polibazici, compuşi intermetalici ai pămînturilor rare cu metale tranziţionale, probleme din chimia silicaţilor (la Universitatea Bucureşti, Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » şi Centrul de chimie anorganică, Bucureşti), formarea şi stabilitatea unor heteropolicombinaţii, echilibre acid-bază şi oxido-reducătoare, folosirea izotopilor radioactivi ca tehnică de lucru, studiul unor elemente rare (telurul, titanul şi reniul), cu unele aplicaţii industriale (la Universitatea şi Institutul de chimie al Academiei din Cluj); o nouă clasă de compuşi coordinativi ai halogenilor cu baze heterociclice cu aplicări în biologie şi medicină, studiul polarografic al minereurilor (la Institutul de chimie « Petre Poni », la Universitatea şi Institutul politehnic din Iaşi; reacţiile complecşilor chelatici în medii neapoase, metode analitice rapide şi precise pentru: cupru, nichel, toriu şi indiu, complecşi ai uraniului (la Centrul de chimie al Academiei şi la Institutul politehnic din Timişoara); cercetări tehnologice în domeniul metalurgiei neferoase, tehnologiei anorganice, obţinerea unor substanţe pure (germaniu, siliciu), îngrăşăminte complexe, carboamoniacaţi, electroliza plumbului (la ICECHIM).

— *În chimia organică:* reacţiile catalizate de clorura de aluminiu decurgînd prin intermediari carbocationici, izomerizarea alcanilor, cicloalcanilor şi fenilalcanilor, echilibrul dintre izomeri, reacţiile de diacilare ale alchenelor ducînd la o sinteză simplă a sărurilor de piriliu, polimerizarea olefinelor cu catalizor amilsodiu-tetraclorură de titan pentru obţinerea polietilenei cu proprietăţi deosebite, oxidarea hidrocarburilor saturate cu acid cromic şi clorură de cromil, studiul cicloparafinelor cu inele mici (în special al ciclobutadienei), sinteza celor doi stereoizomeri ai ciclobutadienei şi a unor complecşi metalici şi derivaţi ai lor, reacţii solvolitice însoţite de lărgiri şi îngustări de ciclu, numeroase procese tehnologice, dintre care unele: sulfatiazolul, nitrofuranul, paludrina, cianura de sodiu, hidratul de hidrazină, hidrazida acidului izonicotinic, azoizobutironitrilul, tioureea, α-naftiltioureea, disulfura de benztiazol, hexaclorciclohexanul, glicerina sintetică ş.a., au fost dezvoltate la scară-pilot, iar sulfatiazolul la scară industrială

(la Institutul politehnic și Centrul de chimie organică al Academiei, București); reacții de disproporționare ale compușilor organici ai borului și ale alchilbenzenilor superiori, reacții de metalare și de alchilare ale alchilbenzenilor (la Institutul de petrol, gaze și geologie); sinteze de substanțe cu activitate fiziologică: epoxiamide substituite la azot, nitrili, acizi și aminoesteri derivați ai acidului tetrahidronaftil-2-acetic, studii în chimia octahidroantracenului și asupra condensării ciclohexanonei cu aldehide alifatice, dedublări de antipozi optici în scopuri analitice (la Universitatea București), studiul catalizatorilor pentru reacții de dehidrogenare și cracare catalitică (la Universitatea București și Centrul de chimie organică al Academiei), sinteze de combinații steroide, transformarea unor materii prime indigene în hormoni steroizi, studii de combinații heterociclice cu nucleu fenotiazinic, noi tipuri de tiazolchinoline, stabilirea constituției unor derivați acridinici, prepararea industrială a unor hormoni steroizi la « Terapia » (la Institutul de chimie al Academiei și Universitatea Cluj); cercetări asupra carotinoidelor (la Institutul agronomic Cluj); studiul tananților și tăbăcirii, mecanismului reacțiilor de hidroliză ale acizilor aroilbromacrilici, sinteze de derivați sulfamidați ai acidului fenoxiacetic, folosiți ca precursori în biosinteza penicilinelor (la Universitate, Institutul politehnic și Institutul de chimie « Petre Poni » — Iași); structura și reacțiile unor combinații derivînd de la uree (biuretul, triuretul). compuși organo-fosforici, relații între structura chimică și culoarea coloranților organici (la Institutul politehnic și Centrul de chimie al Academiei — Timișoara); săruri de piriliu, sinteze de compuși organici ai borului și beriliului (la Institutul de fizică atomică), cercetări pentru dezvoltarea industriei de medicamente, coloranți, detergenți, antidăunători (la ICECHIM, ICCF și Laboratorul central coloristic); cercetări în legătură cu fabricarea fenolului și plastifianților, sinteza cauciucului prin polimerizarea stereospecifică a izoprenului (la ICECHIM). Cercetări pentru fabricarea stirenului, obținerea divinilbenzenului, îmbunătățirea parametrilor la instalațiile Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. obținerea mai multor catalizatori (la PETROCHIM), procese tehnologice pentru cîțiva monomeri acrilici, compuși organici ai fluorului, obținerea acrilonitrilului din propenă (la CHIMIGAZ).

— *În chimia macromoleculară:* studii fundamentale și aplicative asupra macromoleculelor naturale: contribuții la chimia celulozei, valorificarea proteinelor vegetale și chimizarea stufului pentru obținerea viscozei din celuloză de stuf, cercetări asupra cancerului vegetal, extinderea cercetărilor la întregul domeniu al macromoleculelor: polimerizarea monomerilor vinilici în prezența unor săruri ale lantanidelor și actinidelor, cinetica polimerizării și policondensării, polimerizării la temperaturi scăzute, copolimerizare și grefare, mecano-chimia polimerilor, polimeri anorganici, obținerea unor rășini schimbătoare de ioni și introducerea tehnicii de schimb ionic în diferite procese tehnologice (la Institutul politehnic și Institutul de chimie « Petre Poni » — Iași): procese tehnologice pentru policlorură de vinil, poliacetat de vinil, rășini epoxidice, cercetări asupra elastomerilor stereospecifici, poliolefine stereoregulate, copolimeri binari și ternari pentru materiale plastice și fibre sintetice, auxiliari pentru materiale plastice (la ICECHIM), contribuții la valorificarea papetară a stufului și paielor, obținerea celulozei chimice din lemn de fag (la I.P.C.F.S.).

Această analiză — conchide autorul — « justifică un optimism calm și sănătos. Bazați pe o tradiție cu rădăcini adînci în trecutul poporului nostru, sub oblăduirea atentă și înțeleaptă a P.C.R., putem păși cu încredere pe drumul luminos al realizărilor prevăzute în planul de dezvoltare a economiei naționale, izvorît din hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.»

Sesiunea a continuat cu comunicări

— *de chimie fizică:* Centrul de cercetări de chimie fizică — București, Institutul de chimie — Cluj, Ministerul Forțelor Armate, Institutul de cercetări pentru prelucrarea țițeiului — Ploiești, Institutul de cercetări chimice — București, Universitatea București.

— *de chimie anorganică:* Institutul de chimie — Cluj, Centrul de chimie — Timișoara, Centrul de cercetări de chimie anorganică — București, Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dej » — București, Universitatea București, Institutul politehnic — Timișoara, Universitatea Cluj, Institutul de cercetări chimice — București.

— *de chimie organică:* Centrul de cercetări de chimie organică — București, Institutul de fizică atomică — București, Universitatea București, Institutul de chimie — Cluj, Institutul de cercetări pentru prelucrarea țițeiului — Ploiești, Institutul de cercetări alimentare — București, Institutul politehnic — Galați, Institutul de cercetări pielărie-cauciuc — București.

— *de chimie macromoleculară:* Institutul de cercetări chimice — București, Institutul de chimie macromoleculară « Petre Poni » — Iași, Institutul politehnic — Iași, Universitatea București, Institutul de cercetări textile — București.

Tot în cadrul Centenarului Academiei Republicii Socialiste România a fost organizată expoziția « Dezvoltarea științei în România ». Exponatele în număr mare și cu valoare documentară sînt dovezi autentice ale vechimii poporului nostru în această parte a lumii, ale frămîntărilor istoriei noastre, ale străduințelor pentru făurirea unității națiunii și a limbii românești, ale contribuției gînditorilor noștri la progresul omenirii, ale producției științifice și culturale contemporane. Sînt expuse numeroase obiecte arheologice și autentice, documente, fotografii, cărți vechi și recente, machete, grafice într-o prezentare care atrage și interesează deopotrivă pe profan și pe specialist.

Wang Iu și Wang Wei Iuan*

SINTEZA TOTALĂ A INSULINEI CRISTALIZATE**

În Republica Populară Chineză, prima sinteză totală a unei proteine a fost realizată în anul 1965.

În 1958, Institutul de biochimie și Institutul de chimie organică al Academiei Sinica și Secția de chimie a Universității din Pekin, lucrînd împreună, au hotărît să prepare sintetic insulina.

Din anul 1828, cînd a început era sintezei organice cu ureea (W ö h l e r), chimia organică a progresat foarte mult, sintetizîndu-se compuși organici nenumărați, de exemplu zaharuri, hormoni steroizi, vitamine, antibiotice, clorofilă, peptide, nucleotide etc. Cu toate acestea, înainte de 1958 nimeni nu a încercat să sintetizeze o proteină. Proteinele și acizii nucleici sînt substanțe de bază ale materiei vii, și sinteza lor constituie o fază-cheie în procesul cunoașterii vieții, a omului și a sintezei materiei vii. Studiul proteinelor a început cu studierea proprietăților biologice, a comportării coloidale, a proprietăților fizico-chimice, a structurii chimice și apoi s-a trecut la sinteza proteinelor.

Insulina este prima proteină a cărei structură primară a fost determinată (fig. 1). În 1955, S a n g e r și colaboratorii lui, după aproape zece ani de studii, au anunțat structura acestei proteine.

În R. P. Chineză insulina a fost luată ca subiect specific pentru a sintetiza prima proteină. În această perioadă s-au întîmpinat dificultăți numeroase; nu se cunoștea dacă insulina poate fi reconstituită pe diverse căi, după scindarea celor trei legături disulfidice.

Sinteza insulinei cuprinde inevitabil sinteza unei heneicasopeptide și a unei tricontapeptide.

În timpul acesta se cunoaște o polipeptidă naturală sintetică, hormonul stimulator α-melanofor (α-MSH), o tridecapeptidă. Sinteza unei polipeptide mai complexe nu a însemnat numai o muncă mai intensă, ci a necesitat și tehnici diferite, complicate, ca de exemplu: purificarea și identificarea intermediarilor și a produselor finite, cît și probleme de structură care determină activitatea biologică. De aceea, numai cînd s-a putut obține insulina cristalizată cu aceeași activitate biologică ca și hormonul natural, în final sinteza s-a putut considera un succes. De altfel, metodele și tehnica de separare și de identificare a proteinelor au trebuit stabilite și îmbunătățite.

Studiul scindării insulinei naturale în lanțurile A și B și reconstituirea acesteia au început imediat. Apoi s-a făcut sinteza heneicasopeptidei și a tricontapeptidei, după care sinteza parțială a insulinei de la lanțurile A sintetic și lanțul B natural și B sintetic cu A natural, apoi sinteza totală.

I. Resinteza insulinei de la lanțurile sale A și B

Recombinarea lanțurilor A și B reconstituie molecula insulinei, aceasta fiind o problemă importantă în încercările de sinteză totală a acestei proteine. Pierderea activității insulinei prin reducerea legăturilor disulfidice a fost remarcată în multe lucrări,

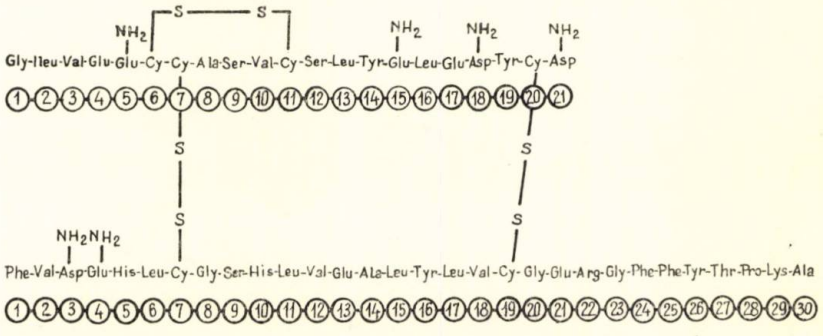


Fig. 1. Structura insulinei.

* Institutul de biochimie și Institutul de chimie organică al Academiei Sinica și Secția de chimie a Universității din Pekin.

** Lucrare prezentată la a III-a Conferință republicană de chimie, Timișoara, 27—30 iunie 1966.

Tabela 1

REGENERAREA INSULINEI DE LA PRODUSELE SALE REDUSE, ÎNAINTE DE ANUL 1960

Autorii	Anul	Agenți de reducere	Activitatea produselor		Observații
			reduse *	reoxidate *	
Allen și Murlin	1925	Zn + HCl	20 %	100 %	Insulină brută
Blatherwich și alții	1927		16	12	Activitatea descrește prin aerație
du Vigneaud și alții	1931	Glutation sau Cisteină	0	0	Activitatea nu a putut fi redobîndită
Wintersteiner	1933	Cisteină			Inactivată cînd 1/3 din legăturile disulfidice au fost reduse
Frendenberg și Münch	1935		6	8	Activitatea nu a putut fi redobîndită
			5,2	4,6	Activitatea nu a putut fi recîștigată
White și Stern	1937		10	0,2	Activitatea nu a putut fi recîștigată
			20	15	Activitatea insulinei a scăzut prin aerație

* Activitatea insulinei este exprimată în U.I./mg exceptînd cazul Allen și Murlin.

dar nimeni nu a reușit să regenereze activitatea insulinei prin reoxidarea grupelor sulfhidril cînd reducerea nu a fost totală și activitatea a fost pierdută numai parțial, deoarece oxidarea a produs rezultate diferite (tabela 1).

În condițiile finale lucrarea s-a terminat cu o regenerare a activității insulinei de 5—10%, prin reoxidarea lanțurilor A și B complet reduse. Rezultatul a fost prezentat la Conferința națională de biochimie ținută în ianuarie 1960 la Sanhai. Prin îmbunătățirea mai departe a condițiilor experimentale, nivelul activității a fost ridicat la 50% din aceea a insulinei naturale cristalizate.

Condițiile în care are loc sinteza totală a insulinei de la lanțurile A și B, așa cum se va arăta, sînt acelea folosite la obținerea unei regenerări de 20—25% din activitatea insulinei. Operația de purificare a produsului reoxidat activ dă naștere la un produs cristalizat cu o activitate întrutotul asemănătoare insulinei, procedeul fiind aplicat cu egală eficiență la purificarea, extracția și cristalizarea insulinei sintetice preparate de la lanțurile A și B sintetice.

Datele următoare s-au obținut de la substanța cristalizată.

1. Cristale cubice, similare celor ale insulinei naturale (fig. 2).

2. Activitatea specifică prin metoda convulsiei la șoareci similară celei a insulinei naturale. Cînd a fost injectat produsul la iepure, a scăzut concentrația zahărului în sînge.

3. Comportarea cromatografică similară insulinei naturale, în trei sisteme diferite de dizolvanți.

4. Comportarea electroforetică similară insulinei naturale, în 4 *M* de uree la $p\mathrm{H} = 1{,}9$.

5. Cromatografia bidimensională și electroforezocromatografia pepsinei similară insulinei naturale.

Lanțurile A și B ale insulinei pot fi reconstituite cu o activitate de 50%, și produsul activ, după purificare și cristalizare, dă enzimatic « amprentă digitală» (« finger print ») identică cu aceea a insulinei naturale.

Astfel există suficiente mărturii în sprijinul concluziei că produsul cristalizat activ este însăși insulina.

Succesele obținute în aceste scindări și experiențele reconstituite succesiv au dovedit că abordarea originală este corectă și că sinteza chimică a insulinei poate lua foarte bine cursul sintetizării lanțurilor A și B și apoi combinarea lor.

În rezumat, structura primară a unei proteine poate fi determinată în condiții precise de lucru.

Experiențele de scindare a legăturilor disulfidice executate în R. P. Chineză, cît și în străinătate la proteinele constînd dintr-un singur lanț peptidic au indicat aceleași concluzii.

În aceeași perioadă cînd au fost comunicate rezultatele obținute în R. P. Chineză a fost publicată

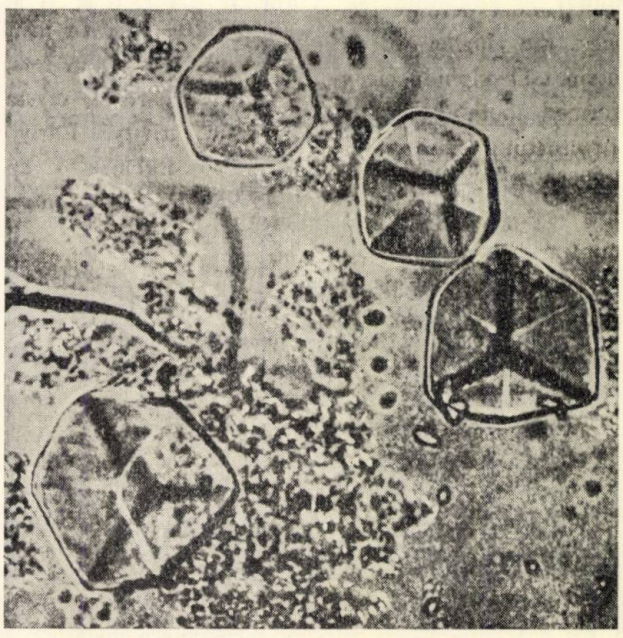


Fig. 2. Cristale de insulină sintetică.

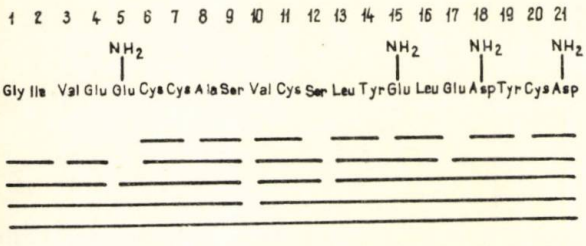


Fig. 3. Schema de sinteză a lanțului A a insulinei de bovină.

și reconstituirea insulinei de la lanțurile sale de către Dixon și Wardlaw.

Regenerarea activității insulinei obținută prin aceste lucrări a fost numai de 1—2%, și produsul nu a fost purificat și cristalizat.

Mult mai recent, Zahn și colaboratorii, urmînd metodele de lucru ale cercetătorilor chinezi, au oxidat parțial lanțul A natural în ciclu disulfidic al structurii $-A_7-A_8-A_9-A_{10}-A_{11}-$ care a fost apoi condensat cu lanțul B natural (obținîndu-se o activitate de 20—44% din activitatea insulinei). Prin cristalizare parțială s-a obținut un produs cu o activitate de 52%. La începutul acestui an, Katsoyannis și colaboratorii au publicat, de asemenea, modul de obținere a unui produs cu o activitate de 45—55% prin recombinarea lanțurilor A și B naturale, după procedeul lor. Totuși, nici un detaliu experimental nu a fost dat în comunicările lor, ei nu au menționat dacă au obținut un produs cristalizat și nu au dat detaliile necesare caracterizării acestui produs.

II. Sinteza parțială și totală a insulinei

Înainte de anul 1959 s-a comunicat în literatură numai sinteza unor fragmente de peptide (pînă la hexapeptide). Încercarea de sinteză totală a insulinei nu a fost menționată niciodată. De la succesul preliminar în recombinarea lanțurilor naturale A și B ale insulinei, s-a stabilit mai departe alegerea căii de sinteză a lanțurilor A și B separate, urmată de recombinare. Sarcina de a sintetiza lanțul A a fost preluată de Institutul de chimie organică și

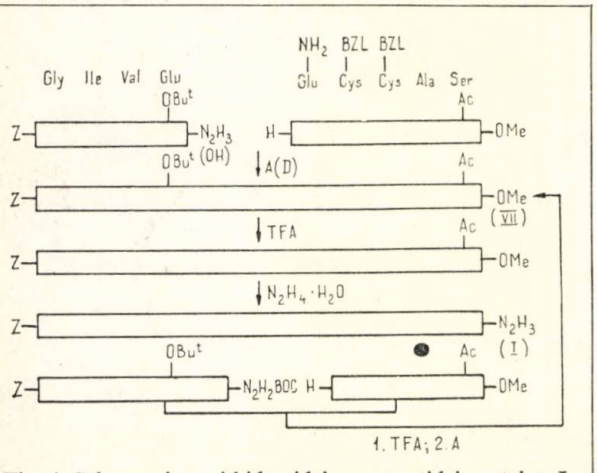


Fig. 4. Schema sintezei hidrazidei nonapeptidei protejate I.

de Secția de chimie a Universității din Pekin, iar sinteza lanțului B — de Institutul de biochimie, scopul fiind sinteza insulinei de bovină. Înainte de toate a fost studiată schema de constituire a lanțului peptidic. Lanțul A are 21 de aminoacizi, în timp ce lanțul B 30 de aminoacizi. Pentru sinteză s-a pus problema dacă lanțurile peptidice se vor construi din aminoacizi individuali pas cu pas sau prin condensarea diverselor fragmente peptidice mai mici și care fragmente peptidice se potrivesc.

Pentru sinteza lanțului A a fost preparată întîi hidrazida nonapeptidei *N*-terminală protejată I [Z.Gly. Ile. Val. Glu. Glu(NH_2). Cys(BZL). Cys(BZL). Ala. Ser. N_2H_3] și o dodecapeptidă *C*-terminal protejată II [Z. Val. Cys(BZL). Ser. Leu. Tyr. Glu (NH_2) Leu-Glu. Asp(NH_2). Tyr. Cys(BZL). Asp(NH_2).OH] și apoi dodecapeptida II a fost decarboxilată și s-a condensat cu nonapeptida I prin metoda azidei; se formează lanțul A protejat (fig. 3).

Nonapeptida *N*-terminală I a fost preparată prin două metode diferite. După prima metodă, esterul tetrapeptidei III [Z. Gly. Ile. Val. Glu(OBu^t). OEt] a fost trecut întîi în hidrazida tetrapeptidei IV [Z. Gly. Ile. Val. Glu(OBu^t). N_2H_3] sau a fost saponificat la acid tetrapeptidic V [Z. Gly. Ile. Val. Glu. (OBu^t). OH] și apoi combinat separat cu esterul pentapeptidei VI [H. Glu(NH_2), Cys (BZL). Cys(BZL), Ala. Ser (Ac). OMe], respectiv cu azida sau prin metoda DCCI se obține esterul nonapeptidei VII [Z. Gly. Ile. Val. Glu (OBu^t). Glu (NH_2). Cys (BZL) Cys (BZL). Ala. Ser (Ac). OMe]. Acesta a fost tratat cu acid trifloracetic, iar grupa *t*-butil a fost înlăturată și s-a trecut mai departe în hidrazida corespunzătoare I [Z. Gly. Ile. Val. Glu. Glu (NH_2). Cys (BZL). Cys (BZL). Ala. Ser (N_2H_3)]. Tetrapeptida III și pentapeptida VI au fost de asemenea preparate prin două metode diferite (fig. 4).

După cea de-a doua metodă derivatul de hidrazidă al pentapeptidei N-terminale VIII [Z. Gly. Ile. Val. Glu (OBu^t). Glu (NH_2). N_2H_2 BOC] a fost obținut prin alte două metode diferite; grupa carbo-*t*-butoxi a fost eliberată și condensată cu esterul tetrapeptidei IX [H. Cys (BZL). Cys (BZL). Ala. Ser (Ac). OMe], care apoi se transformă în hidrazida nonapeptidei I.

În privința dodecapeptidei II s-a întrebuințat grupa metil pentru protejarea grupei γ-carboxil a acidului glutamic (poziția 17) și grupa α-carboxil a C-terminal al asparaginei, în timpul sintezei esterului dodecapeptidei protejate X [Z. Val. Cys (BZL) Ser. Leu. Tyr. Glu (NH_2). Leu. Glu (OMe) Asp (NH_2) Tyr. Cys (BZL). Asp (NH_2) OMe], care la saponificare este trecută în dodecapeptida II. Dodecapeptida X a fost preparată prin condensarea hidrazidei tripeptidei XI [Z. Val. Cys (BZL) Ser. N_2H_3] cu esterul nonapeptidei XII [H. Leu. Tyr. Glu (NH_2) Leu. Glu (OMe) Asp. (NH_2). Tyr. Cys (BZL) Asp. (NH_2). OMe]; esterul nonapeptidei XII a fost obținut de la tetrapeptida XIII [Z. Leu. Tyr. Glu (NH_2). Leu (OH)] și esterul pentapeptidei XIV cu *N*-deblocat [Z. Glu (OMe). Asp (NH_2). Tyr. Cys (BZL). Asp (NH_2) OMe], prin condensare cu DCCI. Două metode diferite au fost utilizate, de asemenea, la prepararea esterului pentapeptidei XIV. Atît hidra-

zida tripeptidei XI cît și esterul nonapeptidei XII au fost analizate enzimatic și în stare pură sînt optic active (fig. 5).

Esterul dodecapeptidei X obținut a fost supus la saponificare și *N*-deblocare și apoi a fost condensat cu azida nonapeptidei *N*-terminale I. Produsul de la condensare a fost tratat cu sodiu în amoniac lichid și transformat în S-sulfonat.

Cînd acesta a fost condensat cu lanțul B natural al insulinei după metoda lui D u și alții, a rezultat un produs cu activitate de 1—4% din aceea a insulinei naturale.

Activitatea mică a produselor obținute poate fi explicată prin prezența impurităților formate ca rezultat al reacțiilor secundare care au loc în timpul fazei de oxidare și saponificare a esterului dodecapeptidei X. Prin realizarea unor condiții mai blînde pentru saponificare se obține un produs brut cu activitate ușor crescută.

Schema menționată a fost aleasă deoarece aceasta ar rezulta dintr-un aminoacid și o componentă carboxi de aproximativ aceeași dimensiune, posedînd reactivități și solubilități suficiente pentru a condensa ușor ca să dea heneicosapeptida. Cît privește grupele protectoare, toate grupele sulhidril a patru resturi de cisteină au fost S-benzoilate, așa cum a demonstrat D u, T s o u și alții în lucrarea lor, prin reconstituirea insulinei naturale de la lanțurile sale A și B; protecția diferențială a acestor grupe a fost inutilă. La prepararea intermediarilor peptidelor, grupa γ-carboxil a fragmentelor de acid glutamic patru și șapte a fost protejată prin grupele *t*-butil, care pot fi cu ușurință înlăturate cu acizi la temperaturi apropiate. Cei mai mulți intermediari de peptide și în special fragmentele mari au fost sintetizate prin metoda cu azide, care reduce la minimum racemizarea, prin cîteva metode cu nitrofenil ester activ ori carbodiimidă (DCCI) și numai în cîteva cazuri prin metoda anhidridelor mixte.

Pentru a se evita saponificarea esterului dodecapeptidei s-a selectat protecția grupei γ-carboxil a acidului glutamic (poziția 17) prin grupa *t*-butil, lăsînd astfel în același timp grupa C-terminal al asparaginei neprotejate. Dodecapeptida II a fost sintetizată direct prin alte două metode. În prima

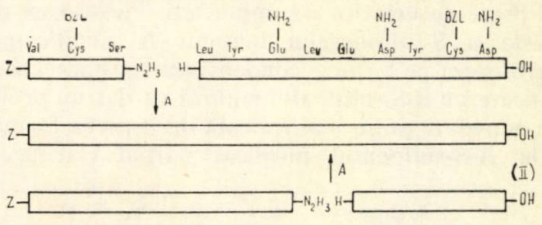


Fig. 5. Schema de sinteză a dodecapeptidei II protejate.

metodă se prepară nonapeptida XVII [Z. Leu. Tyr. Glu (NH_2). Leu. Glu. Asp (NH_2). Tyr. Cys (BZL). Asp (NH_2OH)] prin condensarea hidrazidei tetrapeptidei XV [Z. Leu. Tyr. Glu (NH_2). Leu. N_2H_3] prin azida sa cu pentapeptida XVI [H. Glu. Asp (NH_2). Tyr. Cys (BZL). Asp (NH_2OH)]. Nonapeptida XVII, după îndepărtarea grupei sale *N*-protectoare, a fost condensată cu hidrazida tripeptidei XI, prin azidă se formează dodecapeptida II. O altă metodă a fost condensarea hidrazidei heptapeptidei XVIII [Z. Val. Cys (BZL). Ser. Leu. Tyr. Glu (NH_2). Leu. N_2H_3] cu pentapeptida XVI, de asemenea prin metoda azidei.

Tetrapeptida XV, pentapeptida XVI și heptapeptida XVIII au fost testate pentru puritate optică, enzimatic. Rezultatele obținute au fost găsite conform indicațiilor.

Nonapeptida *N*-terminal I și dodecapeptida C-terminal decarboxilat II, obținute prin metoda directă, au fost condensate prin metoda azidei, iar heneicozapeptida brută protejată obținută a fost tratată cu sodiu în amoniac lichid și apoi trecută în derivatul S-sulfonat. Aceasta a fost condensată cu S-sulfonatul lanțului B natural prin metoda uzuală. Produsul brut oxidat a arătat o activitate biologică mai ridicată, în medie de 5—10% din aceea a insulinei naturale de bovină.

Pentru purificare, heneicozapeptida liberă formată a fost precipitată la *p*H = 3,8, cînd se îndepărtează orice nonapeptidă și dodecapeptidă care pot fi prezente și transformate în S-sulfonații lor. Acest produs purificat parțial a prezentat, la electroforeza pe hîrtie, o pată principală corespunzînd la ionul A-S-sulfonat natural, în afară de resturi slabe indi-

Tabela 2

COMPORTAREA ACTIVITĂȚII BIOLOGICE ÎN DIVERSE AMESTECURI OXIDANTE A LANȚULUI A SINTETIC PURIFICAT PARȚIAL CU LANȚUL B NATURAL, AȘA CUM S-A EXPERIMENTAT PRIN METODA CONVULSIEI LA ȘOARECI

Lot nr.	Sursa lanțului A	Produs jumătate sintetic			Insulina naurală			Activitatea specifică, %
		doza, μg			doza, μg			
		20	10	5	1	0,5	0,25	
2127 (1)	Nepurificat	3/5	0/5	0/5	19/24	8/24	0/5	~ 3— 5
2127 (1)	Precipitat la *p*H 3,8	1/5	1/5	0/5	19/24	8/24	0/5	~ 3— 5
2127 (2)	Precipitat la *p*H 3,8	5/5	0/5	0/5	3/5	1/5	0/5	~ 5
2127 (2)	Separat electroforetic	5/5	5/5	3/5	3/5	1/5	0/5	~20
2125	Nepurificat	9/10	6/10	0/10	4/4	8/10	3/10	~ 5
2125	Precipitat la *p*H 3,8	4/5	5/5	2/5	4/4	8/10	3/10	~ 5—10

cînd prezența urmelor de impurități. Purificarea mai departe a S-sulfonatului lanțului A sintetic prin electroforeza pe hîrtie și condensarea substanței astfel purificate cu B-S-sulfonatul natural au dat un produs cu o activitate puțin mai ridicată decît aceea formată de la A-S-sulfonatul purificat parțial (tabela 2).

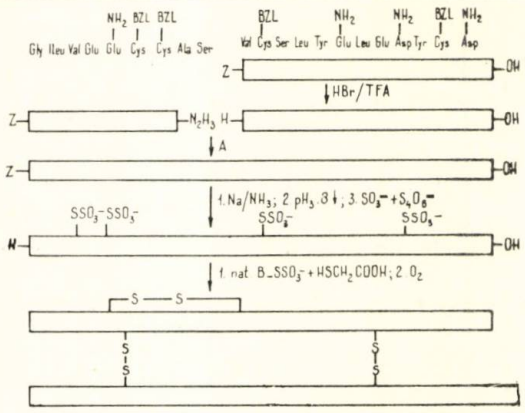


Fig. 6. Schema de sinteză a lanțului A și condensarea lui cu lanțul B.

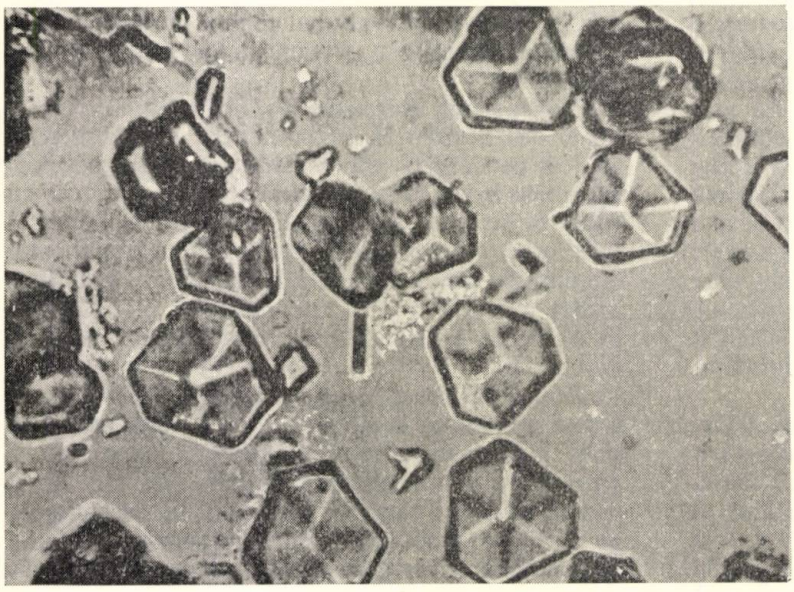


Fig. 7. Cristale de insulină parțial sintetizată.

A-S-sulfonatul sintetic poate fi purificat mai departe prin cromatografie pe hîrtie, iar substanța purificată s-a comportat la electroforeza pe hîrtie și cromatografia pe hîrtie ca o substanță omogenă similară A-S-sulfonatului insulinei naturale de bovină.

Rotația optică a heneicosapeptid S-sulfonatului de sodiu sintetic a fost măsurată obținîndu-se valoarea $[\alpha]_D^{22} = 68°$ (c, 1,0 H_2O), iar pentru lanțul A natural S-sulfonat $[\alpha]_D^{22} = 70°$ (c. 1,0, H_2O). Hidrolizatul acid al lanțului A sintetic prezintă, următorul raport molar în aminoacizi: $Gly_{0,9}$, $Ile_{0,9}$, $Val_{2,0}$, $Glu_{4,3}$, $Ala_{0,9}$, $Ser_{2,0}$, $Leu_{2,0}$, $Tyr_{1,9}$, $Asp_{2,2}$ (cisteina nu a fost determinată).

Supunînd insulina parțial sintetică, care prezintă o activitate de 5—10%, la extracții într-un dizolvant de butanol secundar acidulat, se obține o mărire de activitate de 10 ori. Dacă se face o a doua extracție cu butanol secundar acidulat, produsul va putea fi cristalizat din citrat de acetonă conținînd acetat de zinc, ca tampon. Recristalizarea din același dizolvant dă cristale asemănătoare acelora ale insulinei naturale. Experimentînd pe șoareci aceste cristale, se constată o activitate de peste 20 U.I./mg (pentru insulina naturală de bovină activitatea specifică este de 23,7 U.I./mg) (tabela 3).

S-a sintetizat de asemenea lanțul A marcat cu C_{14} la C_1 al glicinei și s-a obținut, prin condensare cu lanțul B natural, un produs cu aceeași activitate biologică și comportare cromatografică asemănătoare hormonului nemarcat.

La determinarea purității optice a polipeptidei sintetice protejate s-a folosit pentru prima dată dimetilsulfoxidul (DMSO) ca dizolvant pentru scindare enzimatică și s-a observat că, în tamponul conținînd 50—75% dimetilsulfoxid, scindarea enzimatică poate fi executată normal.

La sinteza lanțului B al insulinei s-a condensat azida octapeptidei cu *N*-terminal protejat și sarea de trietilamoniu a dodecapeptidei cu C-terminal liber, însă cu lanțul lateral protejat. Schema îmbunătățită a sintezei este redată pe scurt în figura 8.

Tabela 3

ACTIVITATEA BIOLOGICĂ A PRODUSULUI JUMĂTATE SINTETIZAT DUPĂ EXTRACȚIE ȘI CRISTALIZARE

Probele	Doza, μg							
	20	10	5	4	2	1	0,5	0,25
Amestec oxidat inițial	5/5	3/5	2/5					
După extracția în butanol secundar acidulat				5/8	5/5	2/5		
După cristalizare						16/24	8/24	1/5
Insulină naturală						19/24	8/24	0/5
Produsul reconstituit de la lanțurile A și B naturale				5/5	3/5	0/5		

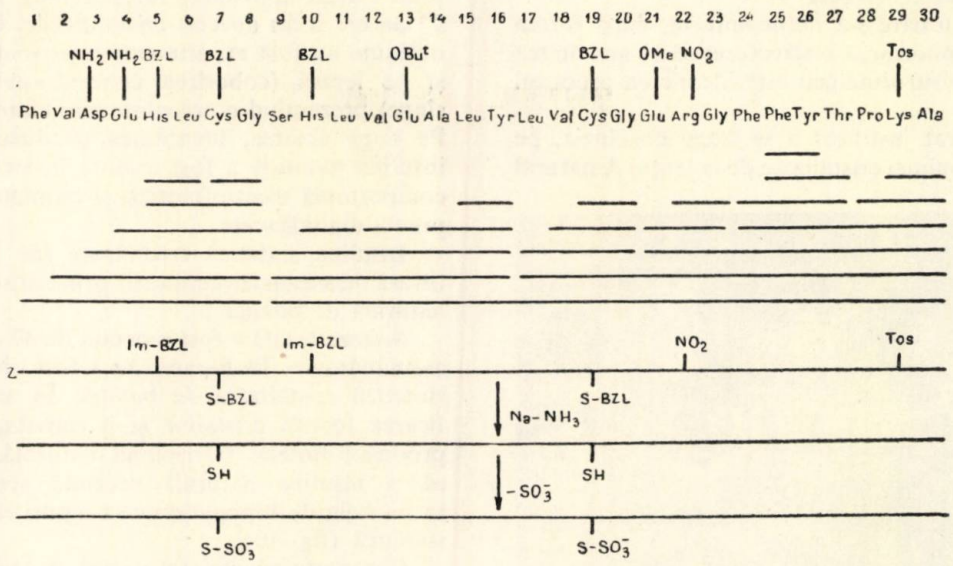


Fig. 8. Schema de sinteză pentru S-sulfonatul triacontapeptidei.

După cum rezultă din schemă, în ordinea posibilităţilor minime de racemizare în cursul cuplării, fragmentarea la trei resturi de glicină (B_8, B_{20}, B_{23}) în lanţul B a fost în concordanţă cu prima consideraţie şi un număr de resturi terminale în glicină — de exemplu derivaţii unei octapeptide (B_{1-8}), unei tetrapeptide (B_{17-20}), unei heptapeptide (B_{17-23}) şi unei tripeptide B_{21-23} au fost preparate pentru lungirea lanţului în etapele ulterioare ale sintezelor. Pentru activarea componentei carboxilice a acestor peptide terminate în alţi aminoacizi decît glicina a fost folosită pentru obţinerea azidelor sau pentru prelungirea N-terminus metoda esterului activat.

Tabela 4

ACTIVITATEA BIOLOGICĂ A UNOR PREPARATE OBŢINUTE PRIN CONDENSAREA LANŢULUI B SINTETIC CU LANŢUL A NATURAL AL INSULINEI *

Proba, nr.	Doza, μg	Reacţia şoarecelui	Insulina (23,7 U.I./mg) doza, μg	Răspunsul şoarecelui
162	12,5	5/5	1,0	5/5
	6,3	5/5	0,5	3/5
	3,1	0/5	0,25	0/5
165	10	5/5	—	—
	5	3/5	1,0	3/5
	2,5	2/5	0,5	2/5
166	20	10/10	1,0	10/10
	10	6/10	0,5	5/10
	5	1/10	0,25	1/10
203	20	5/5	1,0	5/5
	10	5/5	0,5	4/5
	5	1/5	0,25	0/5
2 016**	1,6	5/5	—	—
	0,8	8/10	1,0	5/5
	0,4	2/10	0,5	2/5
	0,2	1/5	0,25	0/5
2 018**	1,2	22/25	0,88	17/25
	0,6	13/25	0,44	8/24
	0,3	2/10	0,22	1/10

* Prin supunerea lanţului natural A-SSO_3^-, utilizat în aceste experienţe, la acelaşi procedeu de oxidare şi reducere, produsul nu a prezentat nici o activitate de insulină pînă la 1 000 μg.

** Produsul oxidat a fost purificat prin extracţie cu butanol şi acid acetic urmat de recristalizare.

Sarea de trietilamoniu a catenei laterale, protejată altfel, a dodecapeptidei libere a fost condensată cu azida solidă obţinută de la B_{1-8}: $NHNH_2$, într-un amestec DMF şi DMSO şi s-a obţinut triacontapeptida protejată (B_{1-30a}).

Acest produs a fost tratat cu sodiu în amoniac lichid în condiţii extrem de blînde şi sulfitolizat. Derivatul S-sulfonat rezultat al triacontapeptidei a fost purificat prin precipitare la *p*H = 5,0 şi purificat mai departe prin cromatografia Dowex 50-X2, dînd un produs care nu se deosebeşte de S-sulfonatul lanţului B natural la comportarea cromatografică şi electroforetică şi analiza grupei terminale. Compoziţia în aminoacizi a B-SSO_3^- sintetic purificat determinată este următoarea: $His_{2,06}$, $Lsss_{1,21}$, $Arg_{0,88}$, $Asp_{1,06}$, $Thr_{1,00}$, $Ser_{0,97}$, $Glu_{2,82}$, $Pro_{1,08}$, $Gly_{3,09}$, $Ala_{1,88}$, $Val_{3,03}$, $Leu_{4,15}$, $Tyr_{1,76}$, $Pha_{2,97}$, $Csss_{0,67}$.

Prin condensarea derivatului sintetic S-sulfonat al lanţului B al insulinei, purificată prin precipitare la *p*H = 5,0 sau prin cromatografia de schimb ionic cu S-sulfonatul lanţului A natural după procedeul lui D u şi alţii, s-a obţinut un produs oxidat obţinînd 5—10% insulină activă. Produsele cu activitate 5—10% au precipitat primele la ajustarea *p*H-ului la 5,1, apoi s-a extras cu butanol secundar acidulat (1 : 1). Produsul astfel obţinut, cu o activitate specifică de 50—80% din acea a insulinei, a fost tratat cu un tampon la *p*H = 6,2 conţinînd ioni de zinc şi acetonă. Forma cristalină a cristalelor obţinute este redată în figura 9, prezentînd o comportare electroforetică şi

o activitate specifică asemănătoare aceleia a insulinei naturale cristalizate (tabela 4).

În măsura în care s-a putut aprecia, după forma cristalizată, comportarea electroforetică și activitatea biologică, produsul sintetizat este identic cu produsul natural.

S-a considerat justificat a se trage concluzia, pe baza sintezei insulinei cristalizate de la lanțul A natural

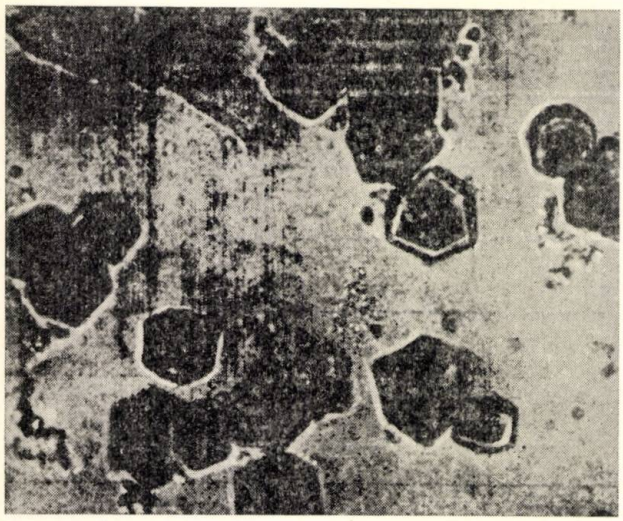


Fig. 9. Cristale de insulină de la lanțul B sintetic și lanțul A natural.

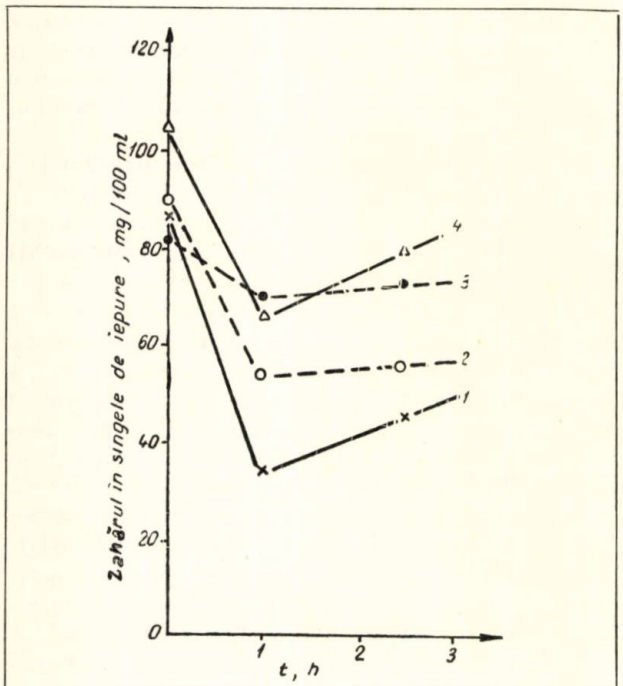


Fig. 10. Activitatea hipoglicemică a insulinei sintetice: *1* — insulină sintetică (H); *2* — insulină naturală (H); *3* — insulină naturală (L); *4* — insulină sintetică L; *H* — doză ridicată; 0,9 U.I. de insulină a fost injectată în fiecare iepure (greutatea corpului 2—3 kg); *L* — doză scăzută; 0,32 U.I. de insulină a fost injectată în fiecare iepure (greutatea corpului 2—3 kg).

și B sintetic, cît și pe baza experienței obținute la sinteza parțială a produselor, să se treacă imediat la condensarea lanțului A sintetic cu lanțul B sintetic. S-au obținut produse brute cu o activitate de 1,2—2,5% din activitatea insulinei naturale, care, supuse de două ori la extracție în butanol secundar acidulat, și-au ridicat activitatea lor specifică de 10 sau de 30 de ori și au devenit cristalizabile. Cristalele astfel obținute au fost experimentate pe șoareci (convulsie) și pe iepuri (coborîrea concentrației zahărului în sînge), prezentînd o activitate mai mare de 20 U.I./mg. Pe lîngă acestea, identitatea produsului sintetic cu insulina naturală a fost arătată în mod similar, prin comportarea electroforetică și cromatografică, « amprenta digitală » etc.

Insulina sintetică cristalizată (de bovină) a fost titrată de asemenea cantitativ prin antiserul de insulină naturală de bovină.

Sinteza totală a fost repetată de 47 ori cu rezultate asemănătoare. În fiecare caz a fost obținută insulina sintetică cristalizată de bovină. În afară de identificarea formei cristaline și a activității biologice la produsul sintetic și insulina naturală, s-a constatat că și insulina naturală prezintă aceeași activitate în probele de hipoglicemie la iepuri ca și la insulina sintetică (fig. 10).

Comportarea electroforetică și cromatograma pe hîrtie, în sisteme de doi dizolvanți, a produsului sintetic a fost asemănătoare cu aceea obținută la insulina naturală; atît substanța sintetică cît și insulina naturală dau esențial aceleași probe « amprente digitale » la cromatografia bidimensională pe hîrtie, electroforeza pe hîrtie și pozițiile peptidelor conținînd legături disulfitice. Deci este evident că structura primară a substanței sintetice care conține legăturile disulfitice este identică cu aceea a insulinei naturale. În proba de dublă difuzie agar-gel, repetată cu serul antiinsulinic de cobai, substanța sintetică s-a comportat în aceeași manieră ca și insulina naturală. De altfel, activitatea insulinei sintetice a fost complet neutralizată (tabela 5) de serul antiinsulinic.

Tabela 5

ACTIVITATEA INSULINICĂ A PRODUSULUI SINTETIC CRISTALIZAT NEUTRALIZAT CU ANTISER DE COBAI FAȚĂ DE INSULINA NATURALĂ ÎNCERCAT PE ȘOARECI PRIN METODA CONVULSIEI

Probe \ Doze, μg	2,0	1,0	0,5	0,25
Produs sintetic cristalizat	5/5	5/5	4/5	—
Produs sintetic cristalizat + ser normal de cobai	5/5	3/5	1/5	—
Produs sintetic cristalizat + + antiser de cobai față de insulină naturală	0/5	0/5	—	—
Insulină naturală	—	6/10	2/10	1/5

Hidroliza acidă a 200 μg de insulină sintetică cristalizată a prezentat următoarea compoziție în aminoacizi: $Lys_{1,0}$, $His_{2,1}$, $Arg_{0,8}$, $Asp_{3,1}$, $Thr_{0,8}$, $Ser_{3,2}$, $Glu_{8,6}$, $Pro_{0,8}$, $Gly_{4,4}$, $Ala_{3,1}$, $Cys_{6,0}$, $Val_{5,1}$, $Ile_{0,7}$, $Leu_{7,0}$, $Tyr_{3,7}$, $Phe_{3,2}$, care este în concordanță cu aceea a unei probe de insulină naturală analizată în condiții similare de hidroliză, și anume: $Lys_{1,0}$, $His_{1,9}$, $Arg_{1,0}$, $Asp_{3,2}$, $Thr_{0,8}$, $Ser_{2,7}$, $Glu_{8,1}$, $Pro_{1,1}$, $Gly_{4,0}$, $Ala_{2,9}$, $Cys_{5,6}$, $Val_{5,0}$, $Ile_{0,5}$, $Leu_{6,5}$, $Tyr_{3,8}$, $Phe_{3,0}$;

în afară de marea discrepanță relativă a valorii analitice a lui Leu, a existat o deplină concordanță între celelalte date analitice și valorile teoretice.

Ca și o probă adițională, un lanț A sintetic conținînd glicină marcată cu ^{14}C a fost condensat cu lanțul B sintetic și a dat un produs cu activitate de 1% din activitatea insulinei. După purificare prin două extracții, așa cum a fost descrisă, aceasta a fost diluată cu insulina naturală și apoi cristalizată. Raportul radioactivității față de activitatea biologică a rămas constant după recristalizări repetate.

Măsurarea radioactivității ca și spotul developat prin mijloace chimice au coincis cu cromatografia pe hîrtie și electroforeza pe hîrtie. Unii revendică sinteza unui compus natural organic posedînd activitate biologică care a fost bine evaluată, comparînd activitatea specifică a produsului sintetic cu acea a compusului natural.

În cazul proteinelor naturale cu structuri de ordin înalt, care se cunosc foarte puțin, pentru identitate poate fi luată în considerare, pe lîngă secvența aminoacizilor, și activitatea specifică. Așadar trebuie luate în considerare, separat de activitatea biologică specifică, criteriile hotărîtoare, ca, de exemplu, proprietatea de a cristaliza și forma cristalină pentru a se putea stabili dacă o proteină a fost sau nu sintetizată.

S-au putut obține astfel de produse fie prin sinteză parțială de la lanțurile A sintetic și B natural sau lanțurile A natural și B sintetic, fie prin sinteză totală, cu activitate hormonală și formă cristalină similară insulinei naturale.

Împreună cu datele analitice care au fost acumulate pentru produsul sintetic total, produsele sintetizate parțial și hormonul natural reconstituit este atît de identic în cristalizare, comportare în cromatografie, electroforeză, în comportare imunochimică și (mult mai important decît toate acestea) în activitate hormonală, încît acestea arată că cristalele sintetice nu sînt decît insulină de bovină (cristalizată).

În iulie 1965, Z a h n și colaboratorii au publicat o sumă de detalii asupra sintezei insulinei de oaie de la derivații lanțurilor A și B sintetice protejate după deblocare cu sodiu în amoniac lichid urmată de oxidarea directă; ei au obținut un produs cu activitate de 0,5—1%.

Din anul 1963, K a t s o y a n n i s și colaboratorii au publicat, într-o serie de comunicări, sinteza totală a insulinei. Totuși, în lucrările lor similare asupra condensării lanțurilor A și B naturale, nu au fost raportate detalii experimentale și nici date asupra activității biologice sau alte evidențe convingătoare. Ei au menționat numai produsul acela « posedînd activități slabe însă precise ». La începutul acestui an (1966), ei au raportat mai departe, în două comunicări, că au obținut un produs cristalizat prin condensarea lanțului A natural cu lanțul B sintetic a insulinei de oaie. Nu au fost comunicate date experimentale și date asupra activității biologice. De asemenea s-au comunicat alte sinteze parțiale și totale ale insulinei umane, obținîndu-se produse cu activitate biologică de 4—8% și 2% din aceea a insulinei naturale (proba convulsiei); nu s-a făcut nici o mențiune asupra datelor necesare identificării produselor; nici un produs nu a fost cristalizat și se trage concluzia neechivocă că o activitate joasă reală indică prezența insulinei sintetice.

Concluzii

Cele expuse în această lucrare reprezintă un sumar al progreselor realizate în sinteza totală a insulinei în ultimii șapte ani în R. P. Chineză. Insulina sintetizată total este compusul organic cel mai complex care are activitate biologică și care a fost obținut pînă în prezent. Această realizare arată că era sintezei proteinelor a început acum și că sinteza organică a intrat într-un nou domeniu. S-a făcut un mare pas înainte în încercarea omului de a cunoaște viața și a dezvălui secretele ei.

Se poate preciza că cercetarea structurilor și funcțiunilor proteinelor va marca de azi înainte o dezvoltare rapidă în scopul selecționării problemelor medicale și a problemelor de importanță biologică.

R. Z. Tudose și Gh. Cristian

COLOANĂ CU SPIRALĂ PENTRU EXTRACȚIA LICHID - LICHID

Extinderea extracției lichid — lichid la un număr din ce în ce mai mare de procese industriale a dus, în ultimii douăzeci de ani, la apariția a numeroase tipuri de aparate. Funcție de specificul noilor procese, acestea diferă foarte mult între ele din punct de vedere constructiv. În prezent alegerea tipului de extractor pentru un proces dat este o problemă dificilă, datorită diversității aparatelor și numărului mare de factori ce trebuie luați în considerare: debitul fazelor, numărul treptelor de contact, proprietățile fazelor, direcția transferului, timpul de reținere, prezența impurităților mecanice, spațiul de amplasare, posibilități de curățare, costul aparatului și al întreținerii etc. Sistematizări mai vechi sau mai recente [1] — [3] au reușit să rezolve problema în mod satisfăcător.

Transferul de masă între două faze lichide nemiscibile este descris de ecuația:

$$dM = KA\Delta c dt. \qquad (1)$$

Pentru a mări cantitatea de substanță transferată, trebuie mărită suprafața de contact între faze, prin dispersia fină a unei faze în cealaltă, sau micșorată rezistența la difuziune, printr-un înalt grad de turbulență. Dispersia sub formă de picături se poate face sub acțiunea forței de gravitație rezultată din diferența între densitățile celor două faze sau printr-un consum suplimentar de energie, iar turbulența în cea mai mare măsură se poate crea prin agitare mecanică.

Unul dintre cele mai simple aparate cu contact diferențial pentru extracție lichid-lichid este coloana de extracție cu pulverizare. Aparatul este umplut cu una dintre faze, cealaltă fiind dispersată sub formă de picături. Datorită eficacității reduse, aparatul are utilizări limitate.

O mărire a eficacității aparatului se poate obține prin introducerea în interior a unui strat de umplutură, de diverse forme geometrice. Tot în scopul măririi eficacității se pot introduce în interior șicane pentru a mări drumul parcurs de cele două faze sau se pot introduce diverse tipuri de talere perforate în scopul realizării unei redistribuiri repetate a fazei disperse, obținîndu-se extractoare cu trepte de contact.

Noile aparate de extracție, în evoluția lor, trebuie să satisfacă următoarele trei cerințe de bază:

a) Să aibă o eficacitate mare, ceea ce se poate realiza printr-un număr mare de trepte de echilibru sau prin înălțime echivalentă cu o treaptă teoretică mică.

b) La debite suficient de mari, aparatul să aibă dimensiuni acceptabile.

c) Construcția să fie simplă.

Tipurile de aparate de extracție nemecanizate — coloana cu pulverizare, cu șicane, cu umplutură, coloana cu plăci perforate, cu cap de barbotare și cu plăci în cascadă — nu satisfac total aceste condiții.

În general, introducerea unor «obstacole», ca: umplutură, șicane, talere etc., în interiorul unei coloane la care deplasarea fazei disperse și separarea fazelor se fac sub acțiunea diferenței de densitate, duce la mărirea eficacității. Spre exemplu, umplutura împiedică coalescența picăturilor, mărește reținerea și suprafața interfeței și creează turbulența în faza continuă. În celelalte tipuri de aparate — cu șicane, talere etc. — crește de asemenea reținerea. Ca o consecință a acestor efecte, coeficienții de transfer de masă sînt mai mari comparativ cu coloana cu stropire.

Introducerea unui obstacol care să permită dispersia reciprocă a fazelor a constituit ideea care a stat la baza construcției aparatului descris în această lucrare, aparat care prezintă avantaje față de aparatele nemecanizate existente.

Descrierea aparatului și a principiului de funcționare

Aparatul se compune dintr-un cilindru vertical, în interiorul căruia este introdus un alt cilindru, cu diametru mult mai mic, pe care este fixată o spirală (fig. 1). Aceasta are rolul de a împărți spațiul inelar dintre cei doi cilindri într-un spațiu în formă de spirală. Pentru a ușura montajul, cilindrul interior poate fi format din mai multe segmente, care se introduc succesiv în interior. Spirala poate fi construită prin sudarea succesivă a mai multor coroane circulare, decupate după o rază.

Spirala este prevăzută cu o serie de perforații de formă pătratică sau dreptunghiulară și cu palete îndoite în sus sau în jos și orientate în sens contrar direcției de curgere a celor două faze. Paletele rezultă prin decuparea orificiilor după trei laturi și îndoirea porțiunii decupate (fig. 2).

Datorită construcţiei interioare, cele două faze parcurg un drum în spirală. Faza uşoară urcă pe sub spirală, iar faza grea coboară pe partea superioară a spiralei. Între două spire, fazele curg în contracurent sub forma a două straturi. Interfaţa dintre cele două straturi constituie o parte a suprafeţei disponibile transferului de masă.

Existenţa unei viteze relative între o paletă înclinată şi un lichid duce la apariţia unor curenţi ascendenţi sau descendenţi, funcţie de sensul de înclinare a paletei (fig. 3). Pe cele două feţe ale paletei lucrează două forţe diferite, $F_1 > F_2$. Înclinarea paletei duce la deplasarea lichidului în direcţia componentei F_3. Cele două faze, curgînd în sens contrar — dedesubt şi deasupra spiralei — întîlnesc paletele plasate în spatele orificiilor şi înclinate în sens contrar. Datorită vitezei de curgere şi înclinării paletelor, fazele sînt orientate prin orificii în sus şi în jos şi dispersate sub formă de picături una în cealaltă (fig. 4). Suprafaţa de transfer de masă, în acest caz, este formată din interfaţa dintre faze, în formă de spirală, şi din interfaţa formată de suprafaţa picăturilor. Dispersia continuă a fazelor, sub formă de picături, şi coalescenţa duc la creşteri importante ale transferului de masă. Creşterea transferului de masă, comparativ cu coloanele cu pulverizare, se bazează pe creşterea suprafeţei de contact şi reînnoirea permanentă a acesteia.

Transferul de masă prin interfaţa spirală se face continuu, iar prin interfaţa picăturilor — discontinuu. Din acest punct de vedere se pare că aparatul s-ar situa între aparatele cu contact diferenţial şi cu contact în trepte. Avînd în vedere că suprafaţa de dispersie reciprocă a fazelor prezintă continuitate în lungul aparatului, acesta poate fi considerat cu contact diferenţial.

Alimentarea aparatului cu dizolvant şi cu soluţie iniţială, precum şi evacuarea extractului şi rafinatului se fac ca şi la celelalte tipuri de aparate, circulaţia făcîndu-se în contracurent.

Într-o altă lucrare [4] a fost descris un aparat la care dispersia reciprocă a fazelor se bazează pe acelaşi principiu, cu singura deosebire că fazele se găsesc în repaus, iar paletele în mişcare.

Descrierea instalaţiei şi a metodei de lucru

Instalaţia este formată dintr-o coloană de extracţie cu spirală *1* (fig. 5). Coloana este formată dintr-un tub de sticlă cu lungimea de 505 mm şi diametrul de 45,5 mm. În interior este introdusă o spirală metalică, formată din 16 spire, cu pasul de 22,5 mm, fixată pe un tub cu diametrul de 8 mm. Spirala are în total 48 de orificii prevăzute cu palete îndoite în sus şi în jos.

Lichidul greu din rezervorul *2* trece prin vasul de nivel constant *3*, rotametrul *4* şi intră la vîrful coloanei pe prima spiră. Lichidul uşor din rezervorul *5* parcurge un drum asemănător prin vasul de nivel constant *6*, rotametrul *7* şi intră la baza coloanei.

Experienţele s-au făcut cu sistemul tetraclorură de carbon — acid acetic — apă, la temperatura de 24°C. Faza dispersă a fost considerată tetraclorura de carbon. S-a preparat o soluţie de 2% acid acetic în tetraclorură de carbon, din care s-a extras acidul

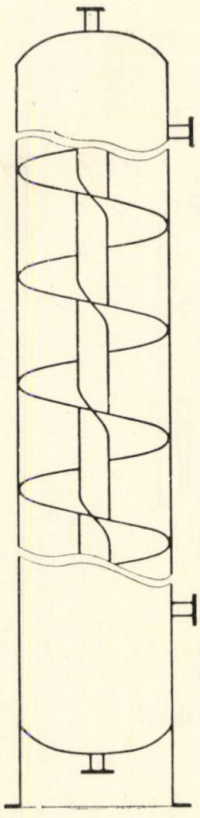


Fig. 1. Schiţa coloanei de extracţie cu spirală.

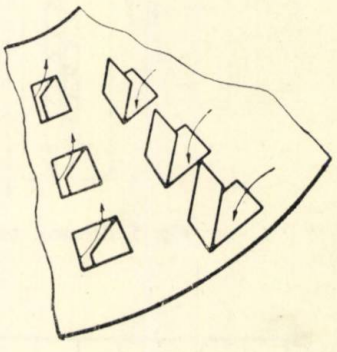


Fig. 2. Orificii şi palete pe spirală.

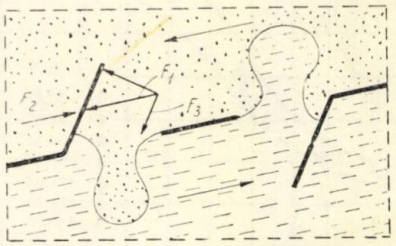


Fig. 3. Principiul de funcţionare a aparatului.

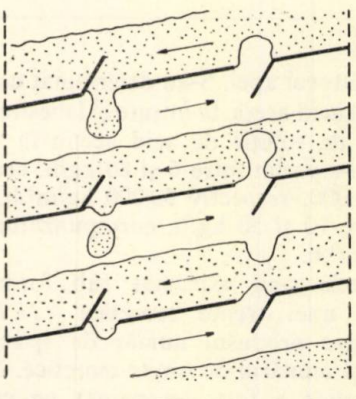


Fig. 4. Dispersia reciprocă a fazelor.

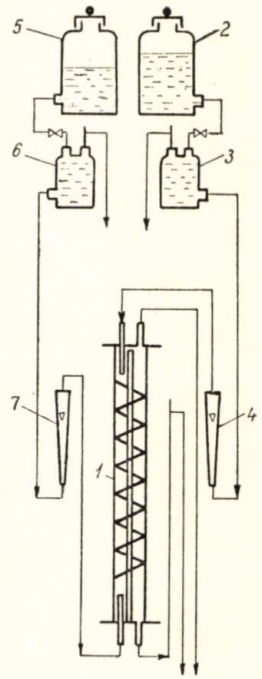


Fig. 5. Schema instalației.

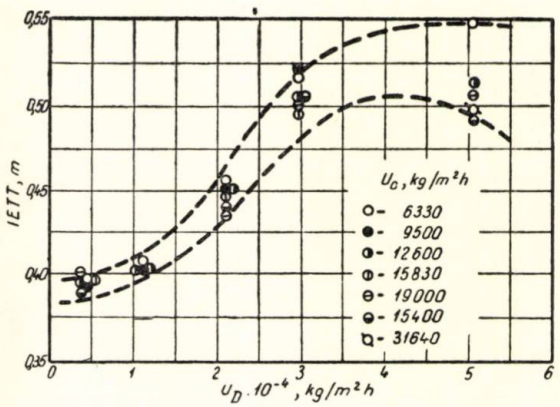


Fig. 6. Dependența *IETT* de debitul fazei disperse.

acetic cu ajutorul apei. S-au determinat concentrațiile lichidelor în acid acetic la intrare și la ieșire din aparat.

Debitul de soluție de acid acetic în tetraclorură de carbon s-a variat între 6 și 80 kg/h, ceea ce corespunde la 4 000, respectiv 50 000 kg/m².h, iar debitul de apă între 10 și 50 kg/h, corespunzător la 6 000 și 32 000 kg/m².h.

Rezultatele s-au exprimat sub forma înălțimii echivalente unei trepte teoretice *(IETT)*, adică raportul între produsul număr de spire — distanța între spire și numărul de trepte teoretice. Numărul de trepte teoretice a fost determinat pe cale grafică, considerîndu-se, în domeniul de concentrație la care s-a lucrat, cei doi componenți — apa și tetraclorura de carbon — total nemiscibile. În acest caz linia de operație devine o dreaptă.

Discuția datelor experimentale

Factorii care influențează eficacitatea unei coloane de extracție sînt numeroși. Dintre aceștia o deosebită influență o au debitele celor două faze, proprietățile fizice, precum și geometria aparatului. În lucrare s-a studiat influența debitelor.

Din cercetări experimentale [5] este cunoscut că eficacitatea coloanelor de extracție scade cu creșterea diametrului aparatului. Scăderea eficacității se explică prin apariția unor neuniformități în curgerea fazelor și prin creșterea difuziuni axiale.

Pentru un aparat de diametru dat, creșterea debitului fazelor poate duce la creșterea sau scăderea eficacității aparatului. Un rol însemnat îl are și sensul transferului de masă, care poate produce modificări în hidrodinamica curgerii fazelor. Aceste modificări, în anumite cazuri, pot fi defavorabile procesului de transfer de masă.

Cercetările experimentale efectuate cu sistemul tetraclorură de carbon — acid acetic — apă scot în evidență scăderea eficacității coloanei de extracție cu creșterea debitului de fază dispersă (fig. 6).

După cum s-a menționat, ca fază dispersă a fost considerată tetraclorura de carbon. Principial, în cazul aparatului descris în lucrare, nu se poate vorbi de o fază dispersă și una continuă. Conform principiului de funcționare, ambele faze sînt dispersate reciproc în mod continuu. Totuși, cînd debitul unei faze este prea mic, aceasta apare ca o fază dispersă. În acest caz fazele nu formează două straturi între spire; faza dispersă apare sub formă de picături ce se rostogolesc pe planul înclinat format de spirală și cad prin orificii de pe o spiră pe alta. Datorită forței centrifuge, picăturile se rostogolesc pe lîngă peretele cilindrului exterior.

Înălțimea echivalentă cu o treaptă teoretică crește cu debitul fazei disperse pînă la un maxim, apoi tinde să scadă. Maximul se găsește la un debit de aproximativ 40 000 kg/m².h. Pînă la acest debit, faza tetraclorură de carbon era dispersată sub formă de picături. La debite mai mari, fazele apăreau sub formă de straturi și se dispersau reciproc. Dispersia reciprocă a fazelor are ca efect scăderea *IETT*, deci creșterea eficacității coloanei.

O dependență asemănătoare se obține între *IETT* și debitul total al fazelor (fig. 7). Eficacitatea coloanei scade cu debitul total pînă la o valoare minimă, apoi crește din nou. Dreptele din figura 7 corespund la debite constante de tetraclorură de carbon. Se observă că pe măsura creșterii debitului fazei disperse, dependența *IETT* de debitul total al fazelor crește.

Funcție de raportul debitelor, înălțimea echivalentă cu o treaptă teoretică de contact crește ușor. În coordonate logaritmice, dependența este liniară (fig. 8) și corespunde ecuației:

$$IETT = 0{,}456 \left(\frac{U_D}{U_C}\right)^{0{,}0644}, \qquad (2)$$

cu o eroare de maximum $\pm$ 14%.

În coloane cu umplutură, în multe cazuri, înălțimea unității de transfer a fazei disperse $(IUT)_D$ este independentă de raportul debitelor, iar înălțimea unității de transfer a fazei continue $(IUT)_C$ este

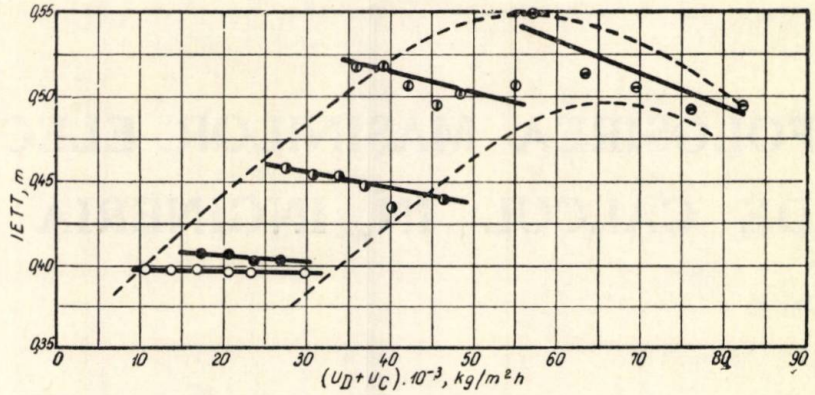


Fig. 7. Dependența *IETT* de debitul total al fazelor.

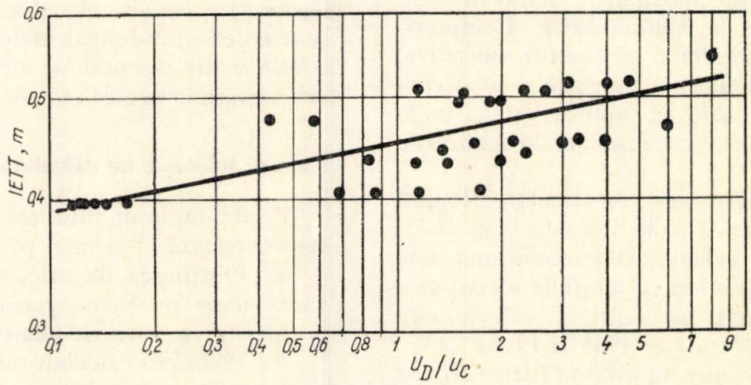


Fig. 8. Dependența *IETT* de raportul debitelor.

puternic dependentă de raportul debitelor [6] — [8]. Variația *IUT* de la un sistem la altul nu poate fi explicată numai prin variația difuzivității; probabil cea mai mare influență o are variația suprafeței interfeței datorită diferențelor în dispersia fazelor.

Înălțimea echivalentă cu o treaptă teoretică, în cazul amestecului studiat, variază între 0,4 și 0,5 m.

Coloanelor de extracție cu umplutură le corespunde o creștere a transferului de masă, față de coloanele de extracție cu stropire, de cele mai multe ori de 20—25% [6]. Pe de altă parte, înălțimea echivalentă cu treapta teoretică de contact, pentru mai multe amestecuri ternare, variază între 0,6 și 1,2 m [6]. Se poate trage concluzia că aparatul de extracție descris în această lucrare are o eficacitate superioară tuturor celorlalte aparate de extracție nemecanizate. Față de coloanele de extracție cu umplutură, eficacitatea se apreciază a fi mai mare cu 50%.

Constructiv, coloana de extracție descrisă este mai complicată decît coloanele cu stropire și cu umplutură, dar mai simplă decît cele cu cap de barbotare și cu plăci în cascadă. Eficacitatea mare și construcția relativ simplă permit utilizarea ei în procese industriale.

Notații

A — suprafața de transfer de masă.
Δc — diferența de concentrație față de condițiile de echilibru.
K — coeficientul de transfer de masă.
M — cantitatea de component transferată.
t — timpul.
$IETT$ — înălțimea echivalentă cu o treaptă teoretică.
IUT — înălțimea unității de transfer.
U — debitul.

Indici

C — se referă la faza continuă.
D — se referă la faza dispersă.

Bibliografie

1. Hanson, C. În: Brit. Chem. Eng. **10**, nr. 1, 1965, p. 34.
2. Pratt, R. C. H. Extrakția jidkosti — jidkosti v teorii i praktike, Goshimizdat, Moskva, 1958.
3. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică, II, București, Editura tehnică, 1961.
4. Tudose, R. În: Rev. Chim., **12**, nr. 9, 1961, p. 544.
5. Rozen, A. M. În: Him. Prom., **2**, 1965, p. 85.
6. Treybal, R. E. Liquid extraction, First Edition, McGraw-Hill, New York, 1951.
7. Colburn, A. P. și Welsh, D. G. Trans. Am. Inst. Chem. Eng, **38**, 1942, p. 179.
8. Ladha, G. S. și Smith, J. M. În: Chem. Eng. Prog., **46**, 1950, p. 195.

Laboratorul de operații și utilaje în industria chimică.
Institutul politehnic — Iași.

L. Esayan

FOLOSIREA MAŞINILOR ELECTRONICE DE CALCUL ÎN INGINERIA CHIMICĂ

Nota I

Scurt istoric

Omul a urmărit în decursul vremurilor micşorarea efortului său la realizarea diferitelor obiective pe care şi le-a propus. Ingeniozitatea a redus în mare măsură participarea sa la munca fizică. Complexitatea şi îndrăzneala crescîndă a acestor obiective, ca şi cerinţele de rapiditate, au pus însă şi problema diminuării participării sale la munca intelectuală, care ocupă o pondere mereu crescîndă în realizările actuale.

În acest fel au apărut maşinile de calculat, începînd cu prima maşină mecanică a lui Pascal în 1642, continuînd cu rigla de calcul, planimetrele, maşinile electrice şi, în fine, culminînd cu maşinile electronice de calcul actuale (numite pe scurt şi calculatoare electronice), introduse între anii 1945 şi 1950.

Calculatoarele electronice au evoluat foarte repede ca productivitate, precizie şi siguranţă în exploatare, asemănîndu-se ca ritm de dezvoltare şi importanţă în aplicaţiile lor cu eliberarea şi utilizarea energiei atomice. Domeniul lor de aplicare se lărgeşte continuu, iar unele activităţi ale omului, ca, de exemplu, lansarea şi teleghidarea sateliţilor artificiali, ar fi de neconceput fără aportul calculatoarelor.

Ce poate face un calculator electronic

Se menţionează faptul că un calculator electronic, oricît de perfecţionat ar fi el, nu poate să rezolve probleme pe care omul însuşi nu le-ar putea rezolva chiar dacă ar avea la dispoziţia sa un timp suficient de lung. Problemele care trebuie să fie rezolvate de calculator sînt deci pregătite de om conform unui mod de lucru bine stabilit.

Din ce este compusă o maşină electronică

În general un calculator electronic este compus din trei părţi principale:

1. Grupul de aparate pentru introducerea problemei în calculator (de exemplu o maşină de scris la care se perforează o bandă cu semne convenţionale).

2. Calculatorul propriu-zis, care efectuează calculele.

3. Grupul de aparate care predau soluţia (de exemplu maşină de scris electrică care bate cifrele rezultatului sau un oscilograf catodic care dă curba de variaţie a mărimilor căutate).

Dacă primul şi al treilea grup conţin, în general, mai multe piese în mişcare, calculatorul propriu-zis, care ocupă volumul cel mai mare, este format în majoritatea sa din tuburi electronice sau tranzistoare, legate prin circuite electrice. Mărimile de intrare, ca şi cele de ieşire din calculator reprezintă de fapt stări continue sau discontinue ale mărimilor electrice care iau naştere în aceste circuite.

Cum se foloseşte un calculator electronic

Posibilităţile de utilizare a calculatoarelor electronice se axează în general pe două mari direcţii:

a) Efectuarea de calcule disparate pentru rezolvarea unor probleme generate de sisteme multiple şi diferite cu care calculatorul nu este legat direct.

b) Folosirea calculatorului în regim dinamic, prin cuplarea în circuit închis şi în contact continuu al acestuia cu un sistem evolutiv sau un obiect în mişcare.

Aplicaţiile concrete din prima categorie, adică efectuarea de calcule disparate, se înscriu în domeniul bancar, al statisticii, al calculului salariilor, al taxelor periodice datorate de abonaţii marilor societăţi de utilitate publică, la planificarea lucrărilor de construcţii sau în general de investiţii (PERT), la calculul amestecurilor în industria petrolieră sau în cea a cimentului etc. Contactul maşinii cu obiectul nu este permanent. La maşină sînt aduse de către om diferite probleme din diferite surse. Problemele din această categorie ar putea fi rezolvate fără ajutorul calculatorului, dar numai cu un personal foarte numeros. Introducerea calculatorului aduce în acest caz o economie importantă, care justifică pe deplin folosirea sa. Tot în această categorie de lucrări se înscriu şi calculele de dimensionări de utilaje şi maşini, necesare diferitelor industrii, cît şi calculul traiectoriei şi al orbitelor proiectilelor sau al sateliţilor artificiali. Aici calculatoarele permit folosirea relaţiilor celor mai complicate care conduc procesele şi exprimă în modul cel mai corect fenomenele. Ele permit elaborarea proiectelor celor mai complexe, exacte şi economice într-un timp util, astfel încît concepţia preconizată de ele să nu fi devenit între timp inactuală.

Folosirea calculatoarelor la aceste probleme se face în general în felul următor:

Se exprimă mai întîi de către un prim grup de specialişti (ingineri sau fizicieni, matematicieni, tehnologi, chimişti) sistemul de relaţii matematice care

conduc fenomenul respectiv. Acest sistem de relaţii cu condiţiile sale este numit « modelul matematic al problemei ».

O a doua echipă formată de matematicieni transformă, cu colaborarea primei echipe, relaţiile date într-un şir de operaţii elementare, scriind deci ceea ce se numeşte « algoritmul » problemei, adică sistemul de reguli formale care determină clar şi univoc procesul de efectuare a lucrării.

În fine, o a treia echipă, formată de programatori, transformă algoritmul în aşa-zisul « program », care reprezintă de fapt traducerea problemei în limbajul calculatorului respectiv, constînd dintr-o serie de instrucţiuni-ordine, care indică operaţiile succesive ce trebuie executate de maşină.

Importanţa relativă a muncii fiecărei echipe este variabilă, în funcţie de specificul problemei şi al maşinii. Programul este introdus primul în maşină, după care se introduc toate datele iniţiale ale problemei. Programul şi datele sînt reţinute de aşa-numita « memorie » a calculatorului. Se porneşte apoi calculatorul şi, după un timp — care poate fi chiar de ordinul unităţilor sau fracţiunilor de secundă — calculatorul furnizează soluţia problemei. Este evident că la o nouă operare, dacă problema a rămas aceeaşi şi s-au schimbat numai datele iniţiale, programul rămîne neschimbat, urmînd ca să fie modificate numai aceste date cînd se reintroduc împreună cu programul în memoria calculatorului.

În cazul celei de-a doua categorii de mod de aplicare, şi anume la un proces evolutiv sau la un obiect în mişcare, se impune un contact permanent şi strîns al calculatorului cu sistemul respectiv. Acesta furnizează calculatorului în mod continuu datele care decid evoluţia sa. Calculatorul calculează în timp util abaterile de la regimul impus şi transmite corecţiile necesare sistemului. Acest mod de folosire se aplică la telecomanda rachetelor şi a sateliţilor artificiali şi la automatizarea complexă a proceselor tehnologice, adică conducerea acestora fără participarea omului la indici tehnico-economici optimi.

În principiu, şi în aceste cazuri munca depusă de maşină poate fi înlocuită de munca omului, dar timpul necesar de rezolvare nu ar putea să scadă niciodată sub o anumită limită utilă şi deci soluţia ar veni atît de tîrziu, încît sistemul (un mobil sau un proces tehnologic în funcţiune) s-ar găsi în cu totul altă poziţie sau stare decît cea pentru care fuseseră calculate corecţiile. În felul acesta, mobilul nu ar putea fi ghidat, iar în cazul unui proces tehnologic, acesta ar lua un curs neeconomic sau chiar periculos.

Tipuri de calculatoare

Diversitatea mare a problemelor rezolvate de calculatoare impune construirea acestora în mai multe tipuri. Pe de altă parte însă o prea mare diversitate de tipuri ar fi dus la un preţ de cost ridicat. Compromisul necesar a dus în prezent la existenţa a două principale categorii de calculatoare, analogice şi cifrice (numite şi numerice sau digitale), fără a exclude construirea de calculatoare destinate numai unei anumite probleme, dacă frecvenţa şi importanţa acesteia justifică construirea calculatorului de tip special.

Calculatoarele analogice sau cu acţiune continuă primesc datele problemei şi furnizează soluţiile sub forma unei variaţii continue a unor mărimi electrice oarecare, de obicei tensiuni. Precizia calculelor este limitată de precizia cu care se pot realiza piesele componente ale maşinii, şi ea nu poate fi mărită prin multiplicarea acestor piese. În cel mai bun caz, precizia ajunge pînă la 3—4 cifre semnificative ale rezultatului, şi o încercare de mărire a preciziei se loveşte de dificultăţi constructive şi de exploatare de neînvins.

Calculatoarele cifrice, a doua clasă de calculatoare, primesc datele problemei sub forma unor valori unice sau a unui şir discontinuu de valori, furnizînd soluţia sub aceeaşi formă. Ele formează valorile sub forma unei succesiuni de cifre, iar mărimile variabile sub forma unui şir discontinuu de asemenea valori. Pentru reprezentarea oricărei cifre se folosesc elemente oarecare (tuburi electronice sau tranzistoare), care se pot afla la un moment dat într-una din două stări posibile: conducţie sau neconducţie. În acest caz sistemul de enumerare cel mai potrivit este sistemul binar, adică cu baza 2, care foloseşte numai două cifre (zero şi unu), cu ajutorul cărora se formează toate numerele. În tabela 1 se dă corespondenţa între sistemul zecimal şi binar pentru primele zece numere. De exemplu, pentru reprezentarea numărului 9 se folosesc patru tuburi (sau tranzistoare) care se găsesc în următoarele stări: 1001, adică în una din cele două poziţii posibile notate aici 1 sau 0, care înseamnă stare de conducţie şi, respectiv, de neconducţie a curentului electric. Cifra 9 este astfel definită în mod univoc. Cifra 245, de exemplu, se reprezintă cu ajutorul a 8 tuburi în poziţiile 11110101, iar cu ajutorul a 30 de tuburi se pot reprezenta numere formate din 9 cifre din sistemul zecimal. Este evident deci că precizia acestor calculatoare este practic nelimitată, deoarece ea se obţine prin mărirea numărului de elemente folosite (tuburi sau tranzistoare), iar precizia de construcţie a acestor elemente trebuie să se găsească peste o anumită limită uşor de atins. Deci, calculatoarele cifrice se caracterizează faţă de cele analogice printr-o precizie mult mai mare. Acest fapt, corelat cu aspectul costului, reiese din figura 1.

Tabela 1

CORESPONDENŢA
ÎNTRE NUMERELE DIN SISTEMELE ZECIMAL ŞI BINAR

Zecimal	Binar
0	0
1	1
2	10
3	11
4	100
5	101
6	110
7	111
8	1 000
9	1 001
10	1 010

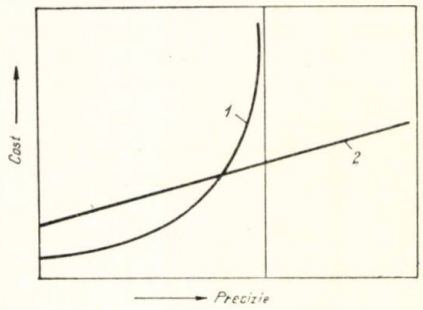


Fig. 1. Costul calculatoarelor în funcţie de precizie:
1 — calculatoare analogice; *2* — calculatoare cifrice.

Rezolvarea celor mai complicate probleme la aceste calculatoare se face prin reducerea lor la o succesiune a celor patru operaţii elementare. Deoarece metodele matematice actuale permit această reducere, rezultă şi caracterul de universalitate al posibilităţilor de aplicare a acestor calculatoare. Două caracteristici importante ale acestei clase de calculatoare sînt logica şi memoria lor. Prin logica calculatorului se înţelege facultatea sa de a alege la un moment dat calea de urmat (din cele prescrise lui) în funcţie de rezultatele intermediare ale calculelor, iar prin memorie se înţelege facultatea de a reţine (în genul în care reţine banda de magnetofon) date, adică diverse cifre. Este evident că şi mărimea acestor calculatoare, deci şi costul lor, se va încadra într-o gamă largă, ale cărei limite se plasează la calculatoarele mici pînă la 2 000 dolari, iar la cele mari chiar pînă la 13 mil. dolari pe bucată. Din cauza costului mare al acestor calculatoare, există practica închirierii lor, în care caz chiria lunară poate atinge suma de 200 000 dolari. Calculatoarele mari pot executa pînă la 3,5 mil. de operaţii pe secundă, avînd şi o memorie foarte mare.

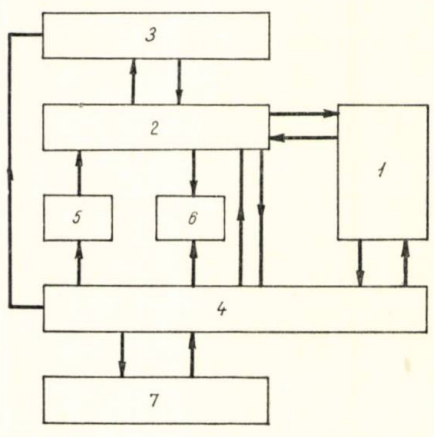


Fig. 2. Schema-bloc a unui calculator cifric:
1 — dispozitivul aritmetic; *2* — dispozitivul de memorare operativ; *3* — dispozitivul de memorare exterior; *4* — dispozitivul de comandă; *5* — dispozitivul de introducere a datelor în calculator; *6* — dispozitivul de extragere a rezultatelor calculului; *7* — pupitrul de comandă (săgeţile indică sensurile de cooperare).

Schema ansamblului de dispozitive ce compun un calculator cifric (numită schema-bloc) este redată în figura 2. Dispozitivul aritmetic *1* efectuează operaţii cu numerele care sînt introduse în acest dispozitiv. În dispozitivele de memorare operativ *2* şi exterior *3* se păstrează numerele cu care se efectuează operaţiile. Comanda întregului proces de calcul este efectuată de dispozitivul de comandă *4*. Programul şi datele iniţiale se introduc în dispozitivele de memorare cu ajutorul dispozitivului de introducere *5*. În sfîrşit, pentru înregistrarea rezultatelor obţinute, maşina este prevăzută cu dispozitivul de extragere *6*.

Cînd este indicată folosirea unui calculator electronic

Din cele expuse pînă acum se pot trage concluzii asupra condiţiilor ce trebuie îndeplinite de o problemă pentru ca, în final, diferenţa între efortul cheltuit de om la pregătirea problemei, pentru a putea fi rezolvată de calculator, plus costurile acestuia de amortizare şi exploatare sau chirie, pe de o parte, şi rezultatele obţinute prin rezolvarea de către calculator a problemei respective, pe de altă parte, să reprezinte un avantaj substanţial, care să justifice folosirea calculatorului.

Ca o condiţie generală trebuie menţionată în primul rînd existenţa unui mare volum de muncă intelectuală, uniformă, care deci să se repete identic ca mod de soluţionare, schimbîndu-se de la o problemă la alta numai datele iniţiale.

În domeniul fabricaţiilor, fie ele chimice sau de altă natură, este indicat ca să fie îndeplinite cît mai multe dintre condiţiile următoare:

— produsul finit al procesului la care se aplică să aibă un preţ ridicat;

— producţia să fie mare;

— să existe un număr de variabile care produc perturbări importante ce nu pot fi stăpînite prin mijloacele automatizării convenţionale;

— să existe condiţii severe de protecţia muncii;

— personalul numeros să greveze în mod substanţial preţul de cost al producţiei.

Bineînţeles că o condiţie primordială care trebuie îndeplinită constă în exactitatea suficient de mare cerută datelor furnizate de aparatura de măsură sau a celor de proiectare, pentru ca să se poată justifica folosirea unei metode atît de precise cum este cea oferită de un calculator electronic.

Aplicaţii

Aplicaţiile calculatoarelor electronice sînt din ce în ce mai numeroase. Ele au început şi s-au dezvoltat foarte mult în alte domenii decît cel al industriei chimice, şi anume în aeronautică, electrotehnică şi inginerie mecanică, dar în prezent ele revoluţionează şi domeniul chimiei.

În cele ce urmează se expun mai întîi aplicaţiile în alte domenii decît cele ale chimiei, pentru ca, în continuare, să se insiste în mod special asupra acestui ultim domeniu şi apoi şi mai amănunţit în sectorul proiectării fabricilor chimice.

Cu ajutorul calculatoarelor electronice se pot rezolva o serie întreagă de probleme administrative.

Domeniile beneficiare sînt cel bancar, statistic, salarii, preţ de cost, planificarea lucrărilor etc. Un exemplu dat de către un reprezentant al firmei IBM din S.U.A. arată că întreaga activitate de calculare şi tipărire a bonurilor de plată către societăţile de electricitate, apă şi alte servicii publice dintr-o capitală străină este efectuată de o singură maşină, fără nici o eroare şi cu o mare economie de personal şi timp.

În ceea ce priveşte metoda organizării optime a planificării lucrărilor de realizare a unui obiectiv oarecare — de exemplu prin metoda PERT a drumului critic — calculatorul este indispensabil cînd numărul de activităţi creşte peste o anumită limită. Folosirea calculatorului electronic pentru aplicarea metodei PERT la realizarea rachetei cosmice Polaris în S.U.A. — problemă la care au colaborat 3 000 de firme, cu un total de 7 000 activităţi — a dus la scurtarea cu un an şi jumătate a termenului final.

În industria cimentului, de exemplu, la o mină din California, o mică maşină cifrică execută zilnic programul de exploatare optim. Acestei maşini i se comunică în fiecare dimineaţă compoziţiile diferitelor zăcăminte ale minei. Ea calculează cantităţile ce trebuie excavate din fiecare zăcămînt, pentru a se obţine un cost minim de exploatare.

În industria petrolieră se calculează frecvent cantităţile din diferite produse ce trebuie amestecate pentru a se satisface gama de produse cerute, cu maximum de beneficiu.

În domeniul balisticii, calculatoarele sînt folosite la calculul tirului artileriei terestre şi antiaeriene. Se mai calculează traiectorii de diferite mobile, de la cele elementare, în fizica atomică, pînă la calculul traiectoriei şi al teleghidării navelor cosmice. De exemplu, la Institutul de fizică atomică din ţara noastră se calculează traiectoria neutronilor rapizi, prin prelucrarea a numeroase date experimentale de către calculatorul CET-500, de fabricaţie românească.

Punerea diagnosticului corect în medicină sau calculatoarele care fac traduceri sau joacă şah nu epuizează domeniile de aplicare. Deşi în privinţa traducerii, lucrările se găsesc încă într-un stadiu iniţial, totuşi, în ceea ce priveşte textele ştiinţifice şi tehnice rezultatele obţinute arată că această traducere este realizabilă practic într-un viitor apropiat. S-au experimentat astfel: traducerea din limba rusă în limba engleză cu ajutorul maşinii IBM-701 în 1954 în S.U.A. şi traducerea din limba engleză în limba rusă în U.R.S.S. cu ajutorul unei maşini BESM.

Tot cu ajutorul maşinilor electronice se execută curent calcule de rezistenţă ale utilajelor, costuri de montaj şi, mai puţin, trasee optime de conducte.

În domeniul chimiei, aplicaţiile calculatoarelor încep uneori cu stabilirea de structuri spaţiale ale moleculelor complicate. O asemenea problemă a fost rezolvată şi în ţara noastră la Centrul de calcul al Universităţii Bucureşti, cu ajutorul teoriei grafurilor.

În faza de cercetare a proceselor tehnologice, calculatorul poate fi folosit la stabilirea mecanismului de reacţie cel mai probabil. Se scriu ecuaţiile de bilanţ şi ecuaţiile diferenţiale ale vitezelor de reacţie. Se construiesc o serie de circuite electrice care constituie modelul electric al reacţiei respective, adică de fapt o mică maşină analogică sau se utilizează blocurile unei maşini analogice mari gata construite. Se simulează astfel comportarea amestecului de reactanţi, obţinîndu-se variaţia în funcţie de timp, spaţiu sau temperatură a diferiţilor parametri, stabilindu-se astfel modelul cinetic cel mai probabil, cu o mare economie de număr de experienţe, aparatură şi timp.

Calculatorul mai poate înlocui procesul însuşi din punctul de vedere al reacţiei sale la perturbaţii. În acest scop, cu ajutorul unei maşini analogice se modelează procesul tehnologic respectiv. Cu alte cuvinte, se provoacă în calculator (cu o mare uşurinţă) variaţii ale unor variabile independente care simulează perturbaţiile reale ce pot influenţa funcţionarea. În felul acesta se obţin informaţii preţioase pentru alegerea soluţiilor de reglare automată.

O altă aplicaţie foarte importantă în industria chimică o constituie automatizarea complexă a proceselor tehnologice, adică conducerea lor cu ajutorul unui calculator cu excluderea completă a participării omului, la indici tehnico-economici optimi. Procesele nu mai sînt conduse la parametri ficşi, ca în automatizarea convenţională. Calculatorul primeşte periodic informaţiile de la proces şi calculează în timp util valorile reactualizate ale parametrilor, astfel încît indicii tehnico-economici să fie optimi. El transmite valorile calculate aparatelor de reglare convenţionale, care comandă elementelor de execuţie sau, astfel cum se prevede pentru un viitor foarte apropiat, calculatorul comandă chiar el însuşi aceste elemente de execuţie. În prezent se pare că îşi face loc însă opinia că ameliorarea unui procedeu în funcţiune s-ar obţine mai uşor prin studiul cu un calculator separat (off-line) al procesului în funcţiune decît prin instalarea calculatorului în directă legătură cu sistemul (on-line) pentru comanda sistemului. Este evident în acest caz că o concepţie corectă iniţială a procesului devine de o importanţă primordială, deoarece performanţa maximă ce se poate obţine dintr-o instalaţie construită este totuşi limitată de geometria sa. Concepţia iniţial corectă este posibilă tot cu ajutorul calculatorului, care simulează instalaţia şi permite stabilirea regimului de lucru continuu sau discontinuu, a agitării, a vitezelor de reacţie, a echilibrelor, a transferului de masă şi căldură, astfel încît viteza de formare a produselor dorite să fie maximă şi a produselor secundare să fie minimă, ceea ce permite optimizarea procesului în fază de proiectare, înainte de execuţia sa fizică.

În proiectare se folosesc calculatoarele cifrice la dimensionarea unor utilaje şi mai ales la optimizarea proceselor tehnologice chiar în stadiul de proiecte, după cum s-a menţionat.

Ca aplicaţii concrete ale utilizării calculatoarelor electronice în chimie se citează:

1. Fabricaţia etilenei constituie exemplul cel mai ilustrativ al îndeplinirii condiţiilor enumerate pentru folosirea calculatoarelor electronice la un proces. Produsul scump şi producţiile mari au dus astfel la beneficii importante chiar la mici măriri ale eficacităţii. Există, de asemenea, multe variabile perturbante (de exemplu formarea variabilă a depozitului

de cocs în țevile cuptorului de piroliză), care exclud o reglare eficace prin mijloacele convenționale de automatizare. Astfel, « Philips Chemical Co. » din Texas a obținut o creștere a alimentării cu 14% și o creștere a producției de etilenă cu 6%. Calculatorul și instalația aferentă au costat 280 000 dolari și au fost recuperate din economiile rezultate (după achitarea impozitelor) în mai puțin de un an.

Într-un alt caz, devenit istoric, « Philips Petroleum Co. » cere în 1959 colaborarea unei companii aviatice pentru introducerea calculatoarelor la instalația sa de fabricare a etilenei. La acea dată, nesiguranța problemei a impus mai întîi efectuarea de cercetări de folosire a calculatorului. Or, tocmai în această perioadă de încercări s-a și obținut o creștere a producției cu 10%, care a plătit numai în cîteva luni tot efortul experimentărilor cu un calculator împrumutat. În continuare s-a obținut încă o creștere a producției de 6% prin instalarea unui calculator propriu.

2. La o fabrică de stiren în S.U.A., un calculator conduce fabricația la maximum de producție, livrînd stiren de calitatea cerută. Alimentarea și temperatura în reactor sînt comandate de un calculator pas cu pas. După fiecare pas, noua producție este comparată cu cea prevăzută, și calculatorul decide în mod logic pasul următor, pentru asigurarea producției maxime.

3. La o fabrică de amoniac a societății « American Cyanamid » s-a studiat cu ajutorul unui calculator secția de temperatură joasă. Aplicarea concluziilor a dus la o mărire a capacității cu 20%. Ca urmare a studiului, extinderea fabricii s-a făcut cu o economie de 40% asupra investiției.

4. Alte domenii ale chimiei la care calculatorul a fost aplicat cu succes sînt: oxidarea hidrocarburilor, fabricațiile de etilenoxid, metanol, alcool sintetic, cauciuc sintetic, clorură de vinil, nylon, carbonat de sodiu, piloți diverși etc., iar în petrochimie alchilările.

Pentru formarea unei idei de ansamblu asupra răspîndirii instalațiilor de calculatoare, se menționează că în 1964 existau în S.U.A. și Canada mai mult de 200 de procese conduse de calculatoare cifrice, din care 36 în industria chimică și 27 în cea petrochimică.

Avantaje și dezavantaje

Ca un avantaj de ordin general trebuie evidențiat în primul rînd faptul că, prin înlocuirea unui mare volum din munca intelectuală a omului și mai ales a aceleia mai puțin calificate, se eliberează forțe noi pentru munca de concepție, care asigură în primul rînd progresul științific și tehnic.

În domeniul chimiei, avantajele, în ordinea apariției lor, de la geneza unui proces tehnologic și pînă la realizarea sa la scară industrială, ar fi următoarele:

— micșorarea cheltuielilor de cercetare și reducerea timpului, prin micșorarea considerabilă a numărului de cercetări necesare și eventual chiar a suprimării instalației-pilot, prin faptul că se simulează procesul chiar pe calculator;

— proiectarea cu relațiile cele mai exacte, oricît de complicate ar fi ele. Aceste relații erau evitate pînă acum din cauza volumului foarte mare de calcule pe care le necesitau, mai ales din cauza caracterului iterativ al acestora.

Prin folosirea acestor relații, proiectele reprezintă mai fidel realitatea, ceea ce are ca efect o dimensionare corectă, cu evitarea deci a supradimensionărilor. Investiția specifică este micșorată, iar economiile realizate în producție, prin reducerea consumurilor specifice și creșterea calității produselor finale printr-o proiectare optimă, permit recuperarea costului calculatorului cîteodată chiar prin elaborarea unui singur proiect.

În ceea ce privește erorile de calcul, există cercetări care arată o scădere a lor față de media teoretică de la 37%, în cazul calculului manual, la o medie de numai 9%, în cazul calculului la calculator. Aceasta a dus la obținerea unei reduceri a valorii de investiție în utilaj cu circa 17%. Aceste cifre pot fi considerate de fapt mult mai mari în cazul dimensionării unor instalații mai complicate, ca, de exemplu, reactoarele chimice, coloanele de rectificare pentru amestecuri multicomponente neideale etc., unde gradul de simplificare a relațiilor utilizate în calculul manual, față de relațiile teoretice, este mult mai mare.

Calculatoarele electronice permit, de asemenea, analizarea unui număr practic nelimitat de variante și alegerea dintre acestea a variantei optime, timpul de calcul pentru fiecare variantă nouă reprezentînd numai 5—10% din timpul de calcul al primei variante.

Un alt avantaj al folosirii calculatoarelor în proiectare constă în creșterea productivității muncii, prin reducerea timpului de calcul. Acest efect se apreciază prin coeficientul R, care reprezintă raportul dintre timpul de efectuare manuală a calculelor și timpul de efectuare electronică a lor. Valorile uzuale ale acestui coeficient sînt cuprinse între 50 și 100 cînd se utilizează calculatoare de viteză medie. Valoarea acestui coeficient luată în mod absolut nu este totuși concludentă datorită faptului că acesta depinde într-o foarte mare măsură de raportul dintre timpul de calcul efectuat strict de mașină și timpul destinat programării calculelor și introducerii datelor. Din această cauză se caută să se micșoreze timpul de programare prin introducerea de noi metode mai rapide de programare (Algol, Fortran, NPL etc.). Totuși, evidența avantajului scurtării duratei calculelor la proiectare rămîne de partea problemelor cu mare frecvență de repetare, ceea ce pune în evidență și mai pregnant metoda de considerare a proceselor tehnologice din punctul de vedere al operațiilor unitare.

Un alt avantaj la proiectare îl constituie faptul că se poate stabili într-un timp foarte scurt varianta optimă de amplasare a unei fabrici, obținîndu-se economii importante la prețul de cost.

Avantajele principale la introducerea automatizării complexe, adică a conducerii proceselor tehnologice la indici tehnico-economici optimi fără participarea omului, constau în ridicarea producției și a purității produselor finite, scăderea prețului de cost etc.

Natural, ca la orice perfecționare, există și dezavantaje. Primul mare dezavantaj rezidă în costul exagerat al calculatoarelor, care face ca cele mai multe companii străine să achiziționeze numai cîte un

calculator, să-i încerce eficacitatea, adoptînd atitudinea « așteaptă și vei vedea » pentru a trece la achiziționarea următoare. Anumite informații par să arate însă o tendință bruscă de scădere masivă a prețului calculatoarelor mici și medii.

Al doilea dezavantaj constă în necesitatea pregătirii și angajării de personal specializat foarte scump plătit pentru stabilirea modelului matematic, algoritmului, programului, alcătuirii circuitelor analogice și exploatării instalației de calculatoare. De asemenea, nici o mașină de calcul nu este suficient de mare pentru a putea rezolva problemele ce se pot ivi într-o fabricație și deci necesitatea de a prevedea extinderea instalației de calculatoare.

În concluzie, în prezent, numai o analiză competentă a problemei la care se urmărește aplicarea calculatoarelor poate decide dacă balanța se înclină în favoarea avantajelor.

O nouă disciplină « Systems engineering »

Anterior s-a prezentat munca pe echipe pentru rezolvarea unei probleme la calculator. În această muncă, întrepătrunderile domeniilor de competență au loc din ce în ce mai frecvent. Este evident în primul rînd că cele trei echipe vor trebui să folosească un limbaj comun. Dar nu numai atît, în chimie tendința actuală este de a micșora pe cît posibil rolul echipei a treia (de programatori) și să contopească specialitățile primelor două echipe într-una singură.

În acest fel a apărut cea mai nouă ramură a ingineriei chimice, ingineria sistemelor, cu inginerii de sisteme corespunzători.

Progresul tehnic și presiunea concurenței au creat acest nou concept al cercetării proceselor tehnologice, al proiectării lor și al operării fabricilor chimice. Noul concept îmbină știința avansată a ingineriei chimice cu unealta calculatoarelor electronice, considerînd procesul tehnologic ca o entitate, și nu ca o colecție de operații și procese proiectate individual. Acest punct de vedere nu poate fi tradus în practică fără ajutorul calculatoarelor electronice.

Stadiul utilizării calculatoarelor în țările socialiste și în Republica Socialistă România

În U.R.S.S., R.D.G., R. P. Polonă, R. P. Ungară și R. S. Cehoslovacă, aplicațiile în industria chimică sînt studiate de mai multă vreme în centre de calcul. În cadrul CAER există o subgrupă care se ocupă cu folosirea mașinilor de calcul în tehnologia chimică și unde se comunică în consfătuiri periodice lucrările elaborate.

În Republica Socialistă România există cîteva centre de calcul dotate cu calculatoare de construcție românească: CIFA-3, CIFA-101, CET-500, MECIPT-1, DACIC și altele în construcție. Există, de asemenea, un calculator de fabricație englezească — Eliott-803 — la Hunedoara, altul în instalare (de la aceeași firmă) pentru Ministerul Energiei Electrice și sînt tratative în curs pentru achiziționarea unui calculator pentru Ministerul Industriei Chimice.

Activitatea mai importantă și legată de producție are loc în prezent la Hunedoara, la instalația de calcul Eliott, unde, în afară de aplicațiile la problemele combinatului (calculul șarjelor la furnalele înalte, calculul diafragmelor, calcule administrative etc.), sînt rezolvate o serie de probleme puse de ISPE (calcul de rețele electrice cu foarte multe noduri) și diferite ministere.

Perspective

În 1964, mașinile de calculat electronice pentru conducerea procesului prin automatizare complexă erau cerute într-o cadență de 4 bucăți pe săptămînă, ceea ce însemna o dublare a numărului lor total în 1965.

O autoritate în materie, Herbert Grohskopf scria în 1964 că, după părerea sa, se va ajunge în 10 ani ca punerea la punct a unui proces să se sprijine în tot timpul studiului pe un model matematic și pe simulare. El susține că concepția proceselor va fi mult mai aproape de cea optimă și că sistemele de reglare vor fi construite « pe măsură », și nu sub o formă generală, calculatorul devenind o mașină hibridă numerică analogă. Durata punerii la punct a unui proces tehnologic va fi redusă în acest fel la jumătate, ca și durata probelor tehnologice. Investițiile specifice vor fi reduse cu 20%.

În concluzie, o altă autoritate în cibernetică, Norbert Wiener, scria că atunci cînd mașinile vor învăța să gîndească, oamenii vor avea perspectiva, dorința și timpul de a gîndi mai bine.

Bibliografie

1. Kitov, A. I. și Kriniţki, N. A. Mașini electronice, cifrice și programare. Editura tehnică, București, 1963.
2. Williams, T. J. În: Brit. Chem. Eng. 1, 1962, p. 6.
3. Williams, T. J. În: IEC, 43, noiemb. 1963.
4. Gutzon, J. și Sagues, J. În: Brit. Chem. Eng. 6, 1962, p. 422.
5. Oprean, V. În: ATM, 4, 1965, p. 121; ATM, 2, 1964.
6. Grohskopf, H. În: Génie chimique, 1, 1964, p. 15.
7. Nikiforuc, P. N. În: Brit. Chem. Eng. 1, 1964, p. 17.
8. Materiale CAER. Grupa « Folosirea mașinilor de calcul în tehnologia chimică ».
9. Milliams, T. J. Systems Engineering for the process industries, Mc Graw-Hill Comp., New York, 1961.
10. Boiangiu, D., Nicolau, E. și Niță, C. Instrumente, dispozitive și mașini matematice. Editura tehnică, București, 1963.
11. Kogan, B. I. Dispozitive electronice de modelare (traducere din limba rusă), Editura tehnică, București, 1964.
12. Kagan, B. M. și Ter-Mikaelian, T. M. Rezolvarea problemelor inginerești cu calculatoarele numerice (traducere din limba rusă), Editura tehnică, București, 1965.

Fl. Cocu*

Sinteza fenilacetamidelor α-alchilate.

I. Hidroliza fenilacetonitrililor α-alchilați în amidele corespunzătoare cu acid polifosforic

Sinteza amidelor prin hidroliza parțială a nitrililor se realizează prin diferite metode, care folosesc în acest scop ca agenți de hidroliză: acidul sulfuric concentrat [1—3], acidul clorhidric concentrat la temperaturi care nu depășesc 60°C [4], apa oxigenată în mediu slab bazic [5—11], trifluorura de bor în acid acetic apos [12, 13] sau acidul polifosforic [13—16].

Metoda cu acid sulfuric concentrat, deși dă de multe ori rezultate bune, are și unele limitări, în sensul că nitrilii, care conțin o grupare neopentilen între atomul de carbon cuaternar și atomul de azot, necesită o încălzire prelungită [1], iar în alte cazuri o parte din nitril hidrolizează pînă la acid, care însoțește amida în produsul de reacție sau chiar devine produs principal al reacției [2]. Alteori se obțin numai produse solubile în apă [11].

La fel și hidroliza nitrililor cu acid clorhidric concentrat are dezavantajul că nu poate fi oprită la stadiul de amidă decît în anumite condiții bine determinate de temperatură și concentrație a reactivului [4], în caz contrar obținîndu-se acidul respectiv.

Metoda Radziszewski [5] de hidroliză a nitrililor în amide cu apă oxigenată în mediu alcalin a fost aplicată cu rezultate bune la nitrilii aromatici [6, 17, 18], heterociclici [10, 19] și nesaturați [7, 20, 21], dar s-a folosit mai puțin pentru hidroliza nitrililor alifatici [22]. Această metodă a dat rezultate satisfăcătoare și în cazul unor nitrili mult împiedicați steric [8, 11], dar se cunosc și cazuri cînd nu a dat rezultate [9].

Prin hidroliză cu trifluorură de bor în acid acetic apos nitrilii duc exclusiv la amide [12, 13], cu randamente foarte bune în cazul arilacetonitrililor substituiți în nucleu.

Relativ recent s-a constatat că nitrilii alifatici și aromatici simpli hidrolizează în amidele corespunzătoare cu randamente mari prin încălzire cu acid polifosforic (APP) timp de o oră la 110°C [14]. Ulterior această metodă a fost aplicată și la hidroliza unor β-cetonitrili [13].

Cu toată această multitudine de metode binecunoscute de transformare directă a nitrililor în amide, marea majoritate a cercetătorilor au recurs pentru sinteza α-alchilarilacetamidelor la hidroliza nitrililor respectivi pînă la acizi prin încălzire cu hidroxizi alcalini în mediu alcoolic și apoi transformarea acestor acizi în cloruri acide, care, prin tratare cu amoniac, duc la amida așteptată [23—28]. Această cale este și ea destul de greoaie, deoarece hidroliza alcalină a nitrililor de tipul acesta necesită condiții foarte energice, din cauza împiedicării sterice, și, pentru a obține randamente bune, este necesară încălzirea prelungită a amestecului de reacție.

Pentru a se evita aceste dificultăți întîmpinate la sinteza α-alchilfenilacetamidelor, autorul a reluat studiul uneia dintre metodele de transformare directă a nitrililor în amide, și anume hidroliza cu acid polifosforic. Deși încercările de hidroliză a unor nitrili împiedicați steric, cum ar fi nitrilul acidului mezitoic, $CH_3COCH_2C(CH_3)_2CN$, cu acid polifosforic au eșuat [15], autorul și-a propus totuși să urmărească comportarea fenilacetonitrililor α-alchilați în condițiile acestei reacții. În acest scop, s-au supus hidrolizei cu APP fenilacetonitrili de tipul (I) substituiți în α cu radicali alchilici normali și ramificați:

$$\underset{\underset{R}{|}}{C_6H_5—CH—CN} \xrightarrow{APP} \underset{\underset{R}{|}}{C_6H_5—CH—CONH_2}$$

(I) (II)

în care:

$R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9, $sec.$-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, n-C_7H_{15} și n-C_8H_{17}.

Încălzind cu agitare energică timp de 2—3 ore nitrilul respectiv cu o cantitate de trei ori mai mare în greutate de APP, la temperaturi cuprinse între 130 și 150°C, se obține o masă vîscoasă, omogenă, care, prin tratare cu apă rece, duce la amida corespunzătoare cu randamente de 70—97%

Dintre amidele de tipul II studiate, numai etilfenilacetamida (II, $R = C_2H_5$) a fost obținută și direct prin hidroliza parțială a nitrilului respectiv cu acid sulfuric (randament 50%) [3].

De cele mai multe ori însă ea a fost obținută prin transformarea nitrilului în acid prin hidroliză alcalină și trecerea acestuia în clorură acidă, care, sub acțiunea amoniacului, formează amida [23, 25—27]. În același mod au mai fost obținute metilfenilacetamida (II, $R = CH_3$) [23, 24, 27], n-propilfenilacetamida (II, $R = n$-C_3H_7) și n-octilfenilacetamida (II, $R = n$-C_8H_{17}) [27].

* Catedra de chimie organică, Universitatea București.

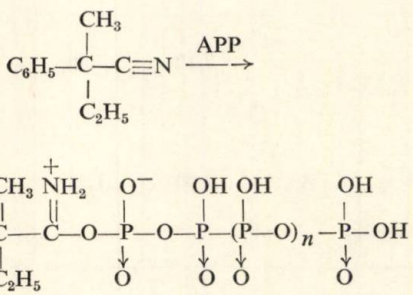
Prin tratarea cu APP a fenilacetonitrililor substituiți în α cu radicali alchilici normali s-au obținut în toate cazurile amidele corespunzătoare cu randamente bune și foarte bune într-un timp relativ scurt (maximum 2 ore).

Metoda aceasta cu APP a dat rezultate bune și la hidroliza izopropilfenilacetonitrilului (II, $R = i\text{-}C_3H_7$) și *sec.*-butilfenilacetonitrilului (II, $R = sec.\text{-}C_4H_9$), obținîndu-se amidele respective cu randamente de 79% și, respectiv, 73%. Reușita reacției în cazul acestor nitrili are o importanță deosebită, deoarece în mod obișnuit aceștia opun o rezistență mare la hidroliză, din cauza efectelor sterice mari ale radicalilor izopropil și butil secundar.

Acidul polifosforic s-a dovedit că poate fi folosit cu succes și la hidroliza nitrililor terțiari în amide. Astfel, α-metil-α-etilfenilacetonitrilul s-a transformat prin hidroliză cu APP în amida corespunzătoare cu randament de 77%. Se menționează că pentru obținerea acestei amide din nitril trecînd prin acid și clorură acidă se întîmpină dificultăți mari. Hidroliza acestui nitril în acid este foarte dificilă. Astfel, B o n n e r și G r e e n l e e [31] reușesc să obțină acidul cu randament de numai 40% prin refluxarea nitrilului cu hidroxid de potasiu în metanol timp de 11 zile, iar C r a m și A l l i n g e r [30] realizează această hidroliză prin încălzire la reflux cu hidroxid de potasiu în etilenglicol timp de 24 de ore.

Din această comparație reiese clar superioritatea metodei cu APP, care duce direct la amidă în numai 5 ore, cu randament foarte bun.

Hidroliza acestui nitril terțiar în amidă cu APP poate fi interpretată prin adiția acestuia la tripla legătură C≡N, cu formarea unui intermediar de tipul III [15]:



Ușurința cu care se formează un astfel de intermediar depinde în mod vizibil de natura substituenților legați de carbonul din α față de funcțiunea nitril. Cu cît radicalii legați de carbonul din α sînt mai voluminoși, formarea acestui intermediar va fi mai dificilă și va fi necesar un timp de reacție mai mare. De altfel, analiza comparativă a comportării fenilacetonitrililor substituiți în α cu diverși radicali confirmă dependența hidrolizei lor cu APP de efectele sterice. Astfel, pentru hidroliza nitrililor de tipul I, în care R este un radical alchilic normal, este necesar un timp de 1,5—2 ore, în timp ce pentru nitrilii cu radicali izopropil și butil secundar este necesar un timp de cel puțin 3 ore, iar în cazul nitrilului terțiar, metiletilfenilacetonitrilul, este necesar un timp de 5 ore, lucrîndu-se în condiții comparabile de temperatură, concentrația reactivilor și agitare.

Intermediarul (III) astfel format este stabil în APP, însă prin tratare cu apă hidrolizează ușor, ducînd la amida respectivă.

Randamentul acestei reacții depinde de raportul dintre cantitatea de nitril și cantitatea de APP luată, de agitare, de temperatură și de natura nitrilului.

În urma a numeroase experiențe s-a constatat că cel mai bine este să se utilizeze o cantitate de APP de trei ori mai mare în greutate decît greutatea nitrilului introdus în reacție. Utilizînd cantități mai mici de acid polifosforic, randamentul în amidă se micșorează simțitor, în timp ce utilizarea unor cantități mai mari nu mai aduce o creștere a randamentului reacției. Chiar și în cazul nitrililor cu radicali izopropil și butil secundar, acest raport de 1 : 3 între greutatea nitrilului și aceea a APP luat în reacție se pare că este suficient.

Randamentul în amidă depinde foarte mult de agitarea amestecului de reacție. Agitarea energică și eficace, cu o bună omogenizare a amestecului de reacție, este o condiție absolut necesară pentru obținerea unui randament optim. Reacția poate fi socotită terminată numai în momentul în care, oprind agitarea, amestecul de reacție rămîne omogen și nu se mai separă două faze lichide, chiar și prin ședere îndelungată.

Urmărind mersul reacției în funcție de temperatură, se pot face cîteva observații importante. Prin încălzire de la temperatura camerei pînă în jur de 125°C, amestecul de reacție se menține destul de vîscos și îngreuiază mult agitarea, mai ales către sfîrșitul reacției. Peste 130°C, mobilitatea lui crește brusc, și agitarea este facilitată foarte mult. Dacă se ridică temperatura amestecului de reacție la peste 150°C, în cele mai multe cazuri se separă cele două faze lichide, chiar dacă agitarea este foarte energică.

Odată separate cele două faze (datorită depășirii temperaturii), nu se mai poate realiza omogenizarea amestecului de reacție nici prelungind timpul de reacție de la 2 la 6 ore. Ca urmare, randamentul în amidă scade sub 20%, restul nitrilului recuperîndu-se neschimbat. Astfel, prin agitare energică timp de 1,5 ore la 140—150°C, α-*n*-propilfenilacetonitrilul se transformă în amidă cu un randament de 97%. Ridicînd temperatura amestecului de reacție la 180°C, chiar prelungind timpul de reacție la 6 ore, amida s-a obținut cu randament de numai 22%. La fel s-a întîmplat și în cazul α-etilfenilacetonitrilului. Hidroliza α-*n*-octilfenilacetonitrilului cu APP la 180°C nu a reușit deloc.

Cele mai bune rezultate s-au obținut menținînd temperatura între 130 și 150°C, interval care, se pare, este cel mai potrivit pentru hidroliza nitrililor de acest tip.

În tabela 1 sînt întrunite rezultatele obținute la hidroliza fenilacetonitrililor în amidele respective cu APP.

Partea experimentală

Sinteza alchilfenilacetonitrililor s-a făcut prin tratarea cu sulfați sau halogenuri de alchil a fenilacetonitrilului sodat cu amidură de sodiu în soluție

Tabela 1

SINTEZA FENILACETAMIDELOR CU APP

Amida	Punct de topire, °C		Randament, %	Timp de reacție, h	N, %		Dizolvant de recristalizare
	găsit	literatură			calculat	găsit	
$C_6H_5-CH(CH_3)-CONH_2$	95—96	97,5 [24] 92,5 [27] 95,5 [23]	83	1,5	—	—	benzină de extracție
$C_6H_5-CH(CH_2CH_3)-CONH_2$	82	81—85 [25] 79—80 [26] 83—84 [27]	87	1,5	—	—	eter — eter de petrol
$C_6H_5-CH(CH_2)_2CH_3-CONH_2$	83	80	96,6	2	7,90	7,98	benzină de extracție — benzen
$C_6H_5-CH(CH_2)_3CH_3-CONH_2$	96—97	97,5 [29]	88	2	7,32	7,17	benzină de extracție
$C_6H_5-CH(CH_2)_4CH_3-CONH_2$	100	—	73,5	2	6,82	6,66	benzină de extracție
$C_6H_5-CH(CH_2)_5CH_3-CONH_2$	87—88	—	80	2	6,39	6,29	benzină de extracție
$C_6H_5-CH(CH_2)_6CH_3-CONH_2$	89	—	76	2	6,00	5,98	benzină de extracție
$C_6H_5-CH(CH_2)_7CH_3-CONH_2$	88,5	86 [27]	85	2	5,66	5,72	alcool — apă
$C_6H_5-CH(CH(CH_3)_2)-CONH_2$	99—101	—	79	3	7,90	7,93	benzen — benzină de extracție
$C_6H_5-CH(CH(CH_3)C_2H_5)-CONH_2$	111—112	—	73	3	7,32	7,26	metanol—apă
$C_6H_5-C(CH_3)(C_2H_5)-CONH_2$	74—75	75—76 [32]	77	5	7,90	7,88	benzină de extracție

benzenică. Constantele fizice ale nitrililor corespund celor din literatura de specialitate.

Acidul polifosforic a fost preparat calculînd 1,5 g anhidridă fosforică la 1 ml acid ortofosforic 85%, conform cu indicațiile lui U h l i g și S n y d e r [15].

Sinteza α-*n*-propilfenilacetamidei

Amestecul de 40 g (0,25 moli) de α-*n*-propilfenilacetonitril și 125 g acid polifosforic se agită energic timp de 1,5 ore pe baie de parafină la 140—150°C. Se toarnă amestecul de reacție cald în 400 ml apă cu gheață, agitînd continuu. Amida obținută sub forma unui precipitat alb se filtrează, se spală pe filtru cu apă, apoi cu o soluție 10% de bicarbonat de potasiu și din nou cu apă. După recristalizare din alcool-apă se obțin 43 g amidă cu p.t. = 83—84°C.

Sinteza α-*sec*.-butilfenilacetamidei

Amestecul de 17,3 g (0,1 moli) de α-*sec*.-butilfenilacetonitril în 75 g acid polifosforic se agită energic timp de 3 ore la 125—130°C. Amestecul de reacție foarte mobil la început se transformă într-o masă foarte vîscoasă și omogenă de culoare brună. Se lasă să se răcească la 30—40°C și se descompune prin

adăugare sub agitare continuă a 100 ml apă răcită cu gheață. Se obține astfel amida sub forma unui precipitat alb, care se filtrează și se spală succesiv pe filtru cu apă, soluție 10% de $KHCO_3$ și din nou cu apă. Se usucă amida brută obținută și se introduce în 100 ml benzină de extracție, pentru a extrage eventualele urme de nitril nereacționat, amida fiind insolubilă în benzină de extracție. Se filtrează din nou amida și se recristalizează din metanol—apă (4:5). p.t. = 110—111°C. Se obțin 14 g amidă (73%).

În același mod a fost sintetizată și α-izopropilfenilacetamida.

Sinteza α-metil-α-etilfenilacetamidei

A. Se încălzește timp de 2 ore la 135—140°C cu agitare energică amestecul de 32 g (0,2 moli) metiletilfenilacetonitril și 128 g acid polifosforic. Se lasă să se răcească la 30—40°C și se descompune amestecul de reacție cu apă și gheață. Se separă un strat uleios, care nu precipită nici la răcire puternică. Se extrage amestecul acesta de 3 ori cu porțiuni de 200 ml benzen, straturile benzenice reunite se spală cu apă, apoi cu o soluție 10% de $KHCO_3$ și din nou cu apă. Se usucă stratul benzenic pe $MgSO_4$ anhidru, se filtrează și se distilă apoi benzenul la presiune normală. Reziduul se distilă în vid. Se obține o primă fracțiune lichidă de nitril nereacționat, care distilă la 120—124°C/12 mm Hg, și o a doua fracțiune, care distilă la 180—182°C/12 mm Hg și se solidifică la răcire. Se reia cu benzen fracțiunea a doua și se recristalizează din benzină de extracție cu benzen, obținîndu-se 15 g (randament 42%) amidă cu p.t. = 72—73°C, care, recristalizată din nou, dă p.t. = 74—75°C.

B. Se încălzesc 41 g (0,25 moli) α-metil-α-etilfenilacetonitril timp de 5 ore la 130—140°C sub agitare energică. Se descompune amestecul de reacție cu apă și gheață și se extrage repetat cu benzen, prelucrîndu-se ca și în cazul anterior.

Se distilă benzenul la presiune normală, iar reziduul se distilă în vid. Se obține o primă porțiune de 5 g nitril, care distilă la 120—124°C/12 mm Hg, iar restul distilă la 180—182°C/12 mm Hg și cristalizează la rece, ducînd la 35 g amidă, care, prin recristalizare din benzină de extracție, are p.t. = 74—75°C.

Randamentul în amidă raportat la cantitatea de nitril introdusă în reacție este de 77%.

Bibliografie

1. Whatley, W. B., Minor, M. F. și colab. În: J. Org. Chem., 17, 1952, p. 770.
2. Whatley, W. B., Minor, M. F. și colab. În: J. Org. Chem., 19, 1954, p. 794.
3. Jullien, P. și Kayser, F. În: Bull. Soc. Chim. France, 5, nr. 4, 1937, p. 700.
4. Wenner, W. În: J. Org. Chem., 15, 1950, p. 548.
5. Radziszewski, B. În: Ber., 17, 1884, p. 1 289.
6. Wiberg, K. B. În: J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 3 961.
7. Payne, G. B. și Williams, P. H. În: J. Org. Chem., 26, 1961, p. 651.
8. Vulfson, N. S. și Vinograd, L. H. În: J. Obș. Him., 29, 1959, p. 2 692.
9. Vulfson, N. S. și Vinograd, L. H. În: J. Obș. Him., 29, 1959, p. 1 147.
10. Nesmeyanov, A. N., Perevalova, E. G., Iurieva, L. P. și Kakurina, L. N. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., 1964, p. 1 897.
11. Schwachhoffer, G. și Chopin, J. În: Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 835.
12. Hauser, C. R. și Hoffenberg, D. S. În: J. Org. Chem., 20, 1955, p. 1 448.
13. Hauser, C. R. și Eby, C. J. În: J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, p. 725.
14. Snyder, H. R. și Elston, C. T. În: J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 3 039.
15. Uhlig, F. și Snyder, H. R. Uspehi organiceskoi himii, 1, Izdatinlit. Moskva, 1963, p. 45—93.
16. Popp, F. D. și McEven, W. E. În: Chem. Revs., 58, 1958, p. 321.
17. Noller, C. R. Org. Synth. Coll., II, 1943, p. 586.
18. Buck, J. S. și Ide, W. S. Org. Synth. Coll., II, p. 44.
19. Payne, G. B. În: J. Org. Chem., 26, 1961, p. 668.
20. Murray, J. V. și Cloke, J. B. În: J. Am. Chem. Soc., 56, 1934, p. 2 749.
21. Mousseron, M. și Winternitz, F. În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 1—2, 1948, p. 79.
22. Wiley, R. H. și Morgan, H. S. În: J. Org. Chem., 15, 1950, p. 800.
23. Hauser, C. R., Skell, P. S., Bright, R. D. și Renfrow, W. B. În: J. Am. Chem. Soc., 69, 1947, p. 589.
24. Bonner, W. A. În: J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1 034—1 039.
25. Mc Elvain, S. M. și Stevens, C. L. În: J. Am. Chem. Soc. 69, 1947, p. 2 663.
26. Cram, D. J. și Haberfield, P. În: J. Am. Chem. Soc., 83, 1961, p. 2 354.
27. Delaby, R., Reynaud, P. și Lilly, F. În: Bull. Soc. Chim. France, 1961, p. 2 067.
28. Carlsson, A. și Corrodi, H. În: Helv. Chim. Acta, 47, nr. 5, 1964, p. 1 340.
29. Meyer, R. B. și Hauser, C. R. În: J. Org. Chem., 26, 1961, p. 3 696.
30. Cram, D. J. și Allinger, J. În: J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 4 516.
31. Bonner, W. A. și Greenlee, J. În: J. Am. Chem. Soc., 81, 1959, p. 3 336.
32. Cram, D. J. și Knight, J. D. În: J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 5 835.

A. Bărbat

OBŢINEREA ŞI PURIFICAREA TRIOXANULUI

Trioxanul este trimerul ciclic al formaldehidei, denumit trioximetilenă alfa. A fost descoperit de către L. Pratesi în 1885, care l-a obţinut încălzind paraformaldehidă în tub închis la 115°C în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator [1].

Trioxanul în stare pură se prezintă sub formă de cristale aciculare, transparente, care sublimează cu uşurinţă. Se topeşte la 61—62°C şi fierbe la 114,5°C, la presiunea de 759 mm Hg. Densitatea la 65°C este 1,17, iar punctul de inflamabilitate 45°C. După Auerbach şi Barschall, probele pure prezintă o descompunere redusă la o încălzire timp de 6 ore la 224°C. Hidrolizează în soluţiile apoase ale acizilor puternici şi este inert în condiţii neutre sau alcaline.

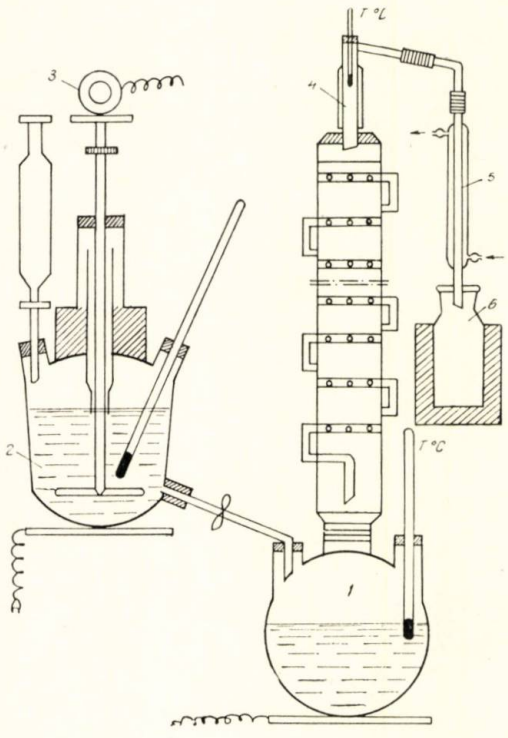


Fig. 1. Instalaţia de laborator pentru obţinerea trioxanului:

1 — vas de reacţie; *2* — vas de alimentare; *3* — agitator; *4* — refrigerent de reflux; *5* — refrigerent de condensare; *6* — vas de culegere răcit cu gheaţă.

Trioxanul topit este un foarte bun dizolvant al camforului, al naftalinei şi al ureei.

Deşi a fost cunoscut cu 80 de ani în urmă, trioxanul nu şi-a găsit întrebuinţare majoră decît după 1952, cînd Societatea Du Pont de Nemours a fabricat polimerul acetalic Delrin, care este un homopolimer al formaldehidei. Deoarece condiţiile de purificare a monomerului de formaldehidă sînt foarte riguroase şi deci greu de realizat în practică, Societatea Celanese Corporation a realizat producţia industrială a unui copolimer al formaldehidei cu eteri ciclici, cunoscut sub denumirea de Celcon, obţinut cu trioxan, şi nu direct din formaldehidă [2].

Datorită proprietăţilor acestui polimer, care se poate trage în fire, filme şi poate forma prin presare obiecte cu stabilitate termică şi rezistenţă mecanică superioară altor materiale plastice, au fost efectuate cercetări în numeroase ţări atît asupra obţinerii trioxanului cît şi asupra polimerilor sau copolimerilor trioxanului.

În cele ce urmează se prezintă lucrările efectuate în laboratorul Institutului « Chimigaz» — Mediaş pentru sinteza, separarea şi purificarea trioxanului pornind de la formaldehidă.

Partea experimentală

Obţinerea trioxanului pur comportă următoarele operaţii:

1) Reacţia de trimerizare catalitică a formaldehidei.

2) Distilarea azeotropă a trioxanului.

3) Extracţia trioxanului.

4) Purificarea.

Reacţia de trimerizare se realizează în soluţii de formaldehidă cu concentraţia 50—70%, de preferinţă 60—65%, sub acţiunea catalitică a acidului sulfuric sau a altor acizi minerali sau organici [3].

Cataliza se produce prin intermediul ionului de hidrogen:

$$3CH_2O \xrightarrow{H^+} (CH_2O)_3$$

În practică se preferă acidul sulfuric, fiind un acid tare, cu punctul de fierbere ridicat, comparativ cu al azeotropului. Acidul sulfuric se utilizează în proporţie de 2—4% în greutate.

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA PREPARAREA TRIOXANULUI

Nr. crt.	Compoziția masei de reacție			CH_2O introdus în reacție, g	Trioxan obținut, g	Conversia CH_2O, %
	CH_2O, %	H_2SO_4, %	$MgCl_2$, %			
1	61	4,0	3,0	897	614	68
2	62	3,8	3,0	713	494	69
3	68	3,6	3,0	537	376	70

Instalația de laborator pentru obținerea trioxanului în sistem continuu, redată în figura 1, se compune în principiu dintr-un vas de reacție, o coloană de distilare cu 16 talere teoretice, un vas de alimentare continuă a soluțiilor de formaldehidă și un vas de colectare a azeotropului trioxan-apă.

Amestecul de formaldehidă-acid sulfuric se introduce în blaza coloanei de distilare și se încălzește la 101—102°C, cînd se formează trioxanul. În timp ce la vîrful coloanei distilă azeotropul trioxan-apă, blaza este astfel alimentată cu formaldehida, încît concentrația să se mențină aproximativ constantă.

La o rație de reflux de 3—5: 1, azeotropul are următoarea compoziție: trioxan 60—70%, apă 18—20%, formaldehidă 10—15%, metanol 1%, acid formic 1% și urme de formiat de metil.

Condensarea vaporilor azeotropului se face cu apă caldă la 45—50°C, în scopul evitării înfundării refrigerentului cu cristale de trioxan.

Introducerea și dizolvarea unor substanțe în mediul de reacție, cum sînt clorurile alcaline și alcalinoteroase, în proporție de 3—4% (în greutate), pot duce la o creștere a temperaturii de reacție, și prin aceasta la o mărire a vitezei de reacție [4].

În tabela 1 sînt date rezultatele obținute la cîteva experiențe efectuate la care s-a lucrat în modul descris.

Soluțiile conținînd formaldehida neconvertită de la mai multe experiențe au fost supuse din nou la concentrare și reintroduse la prepararea trioxanului. În felul acesta s-a obținut o conversie totală a formaldehidei de 90—92%.

Separarea trioxanului

Azeotropul trioxan-apă se separă în două faze prin răcire la 1—2°C: faza lichidă este apă saturată în trioxan, avînd impuritățile menționate, și faza solidă, formată din cristale de trioxan, conținînd cantități reduse de apă, formaldehidă și alte impurități.

Trioxanul obținut în acest mod nu este suficient de pur în vederea trecerii la polimerizare și de aceea este supus unei extracții urmate de o purificare finală.

La extracție trebuie să se ia în considerare proprietățile de solubilitate în diferiți dizolvanți. Trioxanul este solubil într-o gamă foarte largă de dizolvanți, ca: alcooli, cetone, acizi organici, esteri, eteri, fenoli, hidrocarburi clorurate, hidrocarburi aromatice etc. [1].

La alegerea dizolvantului pentru extracție s-a ținut seamă și de influența pe care ar putea-o avea acesta asupra reacției de polimerizare. Pe baza experimentărilor pentru determinarea coeficientului de repartiție a trioxanului au fost selecționați benzenul și clorura de metilen. Clorura de metilen este un dizolvant mai bun al trioxanului decît benzenul, avînd în plus avantajul că este neinflamabil; prezintă neajunsul unei volatilități ridicate, ceea ce duce la pierderi de dizolvant sau la investiții suplimentare de răcire a instalației industriale. Aceste considerente, ca și prețul de cost aproximativ de cinci ori mai mare al clorurii de metilen față de benzen, au stat la baza alegerii benzenului ca dizolvant de extracție.

Instalația de laborator pentru extracția trioxanului cu benzen, prezentată în figura 2, se compune dintr-o coloană de extracție cu umplutură, avînd manta pentru termostatare, vase de alimentare, prevăzute cu încălzire, și pompe de dozare.

Soluția de trioxan-apă, încălzită la 60°C, este alimentată la partea superioară a coloanei de extracție, iar benzenul pe la baza acesteia; soluția reziduală este colectată la partea de jos, și soluția benzen-trioxan la partea de sus a coloanei de extracție.

În figurile 3 și 4 se reprezintă influența temperaturii asupra coeficienților de repartiție ai trioxanului și ai acidului formic. Temperatura optimă de extracție a trioxanului, cu condiția ca să aibă un conținut cît mai mic de impurități, este cuprinsă între 50 și 60°C.

În figura 5 este reprezentată influența raportului dizolvant/soluție. Din aceasta se observă că randamentul extracției trioxanului crește cu creșterea acestui raport, maximul fiind cuprins între 1,76 și 2,2.

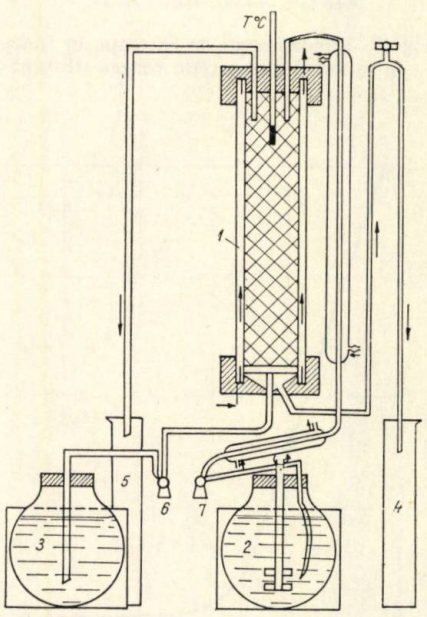


Fig. 2. Instalația de laborator pentru extracția trioxanului cu benzen:

1 — coloana de extracție; *2* — vas de alimentare cu trioxan; *3* — vas de alimentare cu benzen; *4* — vas de culegere a rafinatului; *5* — vas de culegere a extractului; *6, 7* — pompe de alimentare.

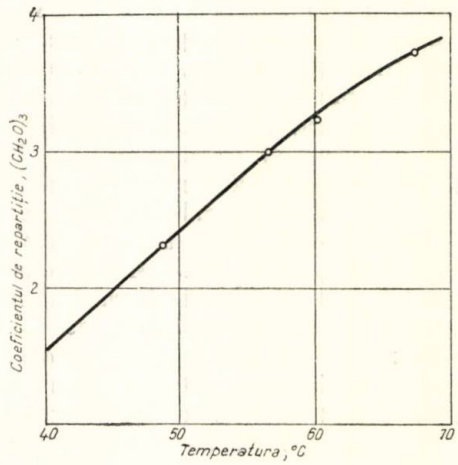


Fig. 3. Variația coeficientului de repartiție a trioxanului în funcție de temperatură.

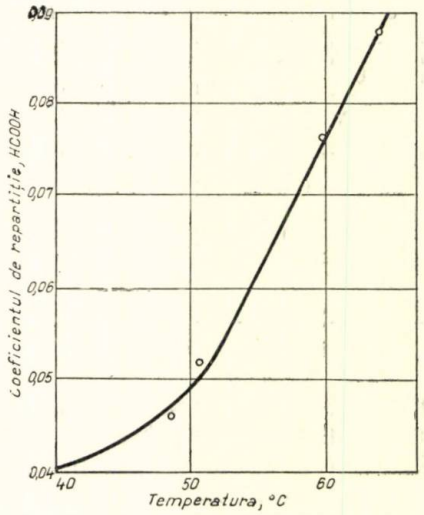


Fig. 4. Variația coeficientului de repartiție a acidului formic în funcție de temperatură.

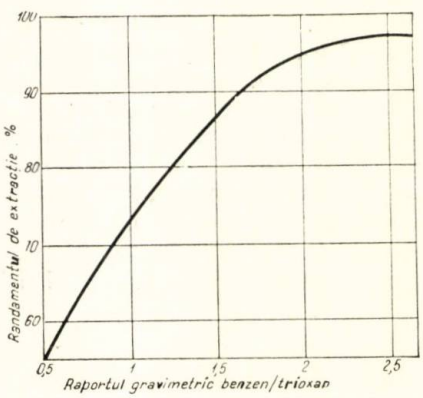


Fig. 5. Randamentul de extracție în funcție de raportul gravimetric benzen-trioxan.

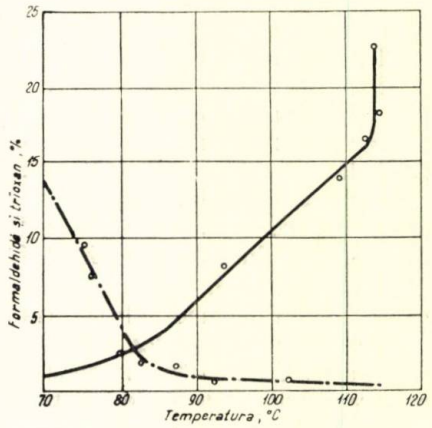


Fig. 6. Variația conținutului de formaldehidă și trioxan în fracțiunile de distilare a soluției benzen-trioxan.

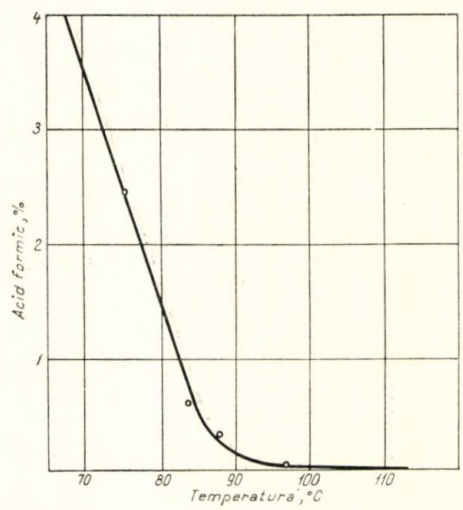


Fig. 7. Variația conținutului de acid formic în fracțiunile de distilare a soluției benzen-trioxan.

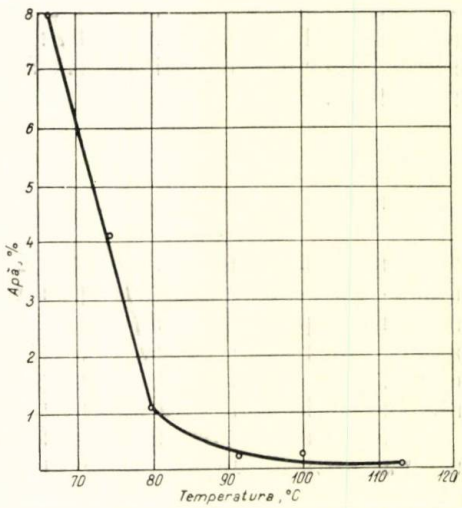


Fig. 8. Variația conținutului de apă în fracțiunile de distilare a soluției benzen-trioxan.

Purificarea trioxanului

S-au încercat următoarele procedee de purificare:

a) Purificarea prin distilare azeotropă. La această metodă, după o prealabilă separare a stratului apos de soluția benzenică, soluția a fost supusă distilării azeotrope pe o coloană cu eficacitate de 26 talere teoretice, cînd apar mai multe amestecuri azeotrope: azeotropul benzen—apă cu un conținut de 83% apă, cu punctul de fierbere 69,25°C, azeotropul benzen-acid formic, cu punctul de fierbere 71,05°C și un conținut de 69% acid formic și azeotropul benzen-metanol, care distilă la 58,34°C și are un conținut de 39,6% metanol.

Practic, îndepărtarea impurităților amintite se face paralel cu îndepărtarea formaldehidei dizolvate în benzen, fiecare fracțiune conținînd urme de trioxan. În figurile 6, 7 și 8 sînt reprezentate curbele variației conținutului de impurități și de trioxan în fracțiunile de la distilare. Se observă că, în timp ce conținutul impurităților din benzenul distilat scade cu creșterea temperaturii, conținutul în trioxan crește, astfel încît fracțiunea care distilă la 113,5°C este constituită din trioxan și conține numai urme de benzen și impurități (formaldehidă 1—2%, acid formic 80—100 p.p.m., apă 80—120 p.p.m.).

b) Purificarea cu hidroxid de sodiu solid. Metoda constă în introducerea hidroxidului de sodiu în soluția de benzen răcită și menținută sub agitare continuă. Stratul apos se separă într-o pîlnie de separare, fiind mai greu decît cel benzenic, și se îndepărtează. Prin tratare cu hidroxid de sodiu se neutralizează acidul formic și se îndepărtează o parte din formaldehidă.

După acest tratament, amestecul se supune unei distilări azeotrope. Trioxanul rezultat conține 0,5—0,8% formaldehidă, 70—90 p.p.m. apă și 10 p.p.m. acid formic.

c) Purificarea cu schimbători de ioni și site moleculare. Aplicînd metodele menționate se poate obține un trioxan din care rezultă un homopolimer cu masă moleculară medie de 50 000—60 000. Copolimerizarea trioxanului necesită însă o purificare mult mai riguroasă.

Obținerea unei astfel de purități s-a realizat prin trecerea soluțiilor de trioxan printr-o coloană cu schimbători de ioni Wofatit L 150, după care s-a supus la o distilare azeotropă și, în final, s-a redistilat trioxanul în benzen anhidru, iar soluția benzen-trioxan s-a trecut peste site moleculare de tip SMP 1/4 A.

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA PURIFICAREA TRIOXANULUI DE ACID FORMIC ȘI FORMALDEHIDĂ PE WOFATIT L 150

Nr. crt.	Viteza de trecere prin coloană, l/h	Conținutul în HCOOH, %		Conținutul în CH_2O, %	
		inițial	final	inițial	final
1	0,492	0,008	—	1,62	0,15
2	0,468	0,023	0,0014	2,13	0,33
3	0,480	0,030	0,0082	3,14	0,69
4	0,480	0,314	0,0071	3,10	0,70

Din tabela 2 se observă că Wofatitul L 150 a reținut o parte din acidul formic și formaldehidă. Prin distilarea azeotropă făcută în continuare s-a îndepărtat cea mai mare parte de apă, metanol și celelalte impurități rămase.

Prin trecerea soluției de benzen-trioxan peste site moleculare într-o coloană termostatată la 30—40°C, conținutul în impurități s-a redus: formaldehidă 50—100 p.p.m., apă 20—30 p.p.m., acid formic pînă la 10 p.p.m.

Concluzii

S-a elaborat tehnologia de obținere și purificare a trioxanului în sistem continuu, rezultînd o conversie totală a formaldehidei de 90—92% prin recircularea soluțiilor.

Trioxanul purificat a fost utilizat la producerea polioximetilenei cu masă moleculară înaltă. Obținerea unor polimeri cu viscozități cuprinse între 1,5 și 2,5, determinate în paraclorfenol cu 1% α-pinen, a confirmat valabilitatea procedeelor de purificare alese.

Bibliografie

1. Walker, F. Formaldehide, ediția a-II-a, New York, 1953, p. 142.
2. Letort, M. În: Les Polyacitals et leurs appl. înd. nr. 3, apr. 1963.
3. Brevet R.F.G. nr. 1352725, 4 mai 1962.
4. Ullmanns, Encyclopädie der technischen chemie nr. 7, iul. 1956, p. 670.

T. Wexler şi F. Scheuermann

UTILIZĂRI ALE SĂPUNURILOR METALICE ÎN INDUSTRIE

Săpunurile metalice sînt produse de mare tonaj cu numeroase aplicaţii în diverse sectoare industriale. Obţinerea săpunurilor metalice este cunoscută, diversele variante de fabricaţie derivînd din cele două metode clasice:

— metoda fuziunii;

— metoda dublului schimb.

Metoda fuziunii constă în obţinerea directă la temperaturi ridicate a săpunului metalic din acizi graşi şi un oxid sau o sare (în general insolubilă) a metalului respectiv.

$$2R\text{—COOH} + Me^{II}O \rightarrow (R\text{—COO})_2 Me^{II} + H_2O.$$

Procedeul necesită o aparatură restrînsă, este rapid, avantajos din punct de vedere economic, însă duce de obicei la produse de culoare închisă şi de puritate relativă.

Procedeul prin dublu schimb ionic se realizează în două etape:

— obţinerea săpunului de sodiu sau potasiu;

— schimbul ionic între soluţia de săpun de sodiu sau potasiu şi o soluţie apoasă a unei sări a metalului respectiv. De exemplu:

$$R\text{—COOH} + NaOH \rightarrow R\text{—COONa} + H_2O$$

$$2R\text{—COONa} + Me^{II}Cl_2 \rightarrow (R\text{—COO})_2 Me^{II} + 2\,NaCl.$$

Săpunurile metalice astfel obţinute se filtrează, se spală cu apă pînă la gradul de puritate dorit, se usucă şi, în funcţie de punctul de topire şi destinaţia produsului, se macină.

Acest procedeu duce la produse de mare puritate, necesitînd însă utilaje de volum mai mare, întrucît saponificarea, schimbul ionic şi spălarea săpunului metalic se fac în diluţii avansate. Spaţiul industrial al unei secţii ce produce săpunuri metalice prin această metodă este de 3—4 ori mai mare decît al unei secţii în care se utilizează metoda fuziunii.

Preţul de cost al săpunurilor metalice obţinute prin dublu schimb ionic este mai mare faţă de cel al săpunurilor obţinute prin metoda fuziunii datorită utilităţilor mărite, personalului de deservire cu calificare ridicată şi unui număr mai mare de operaţii industriale. Cu toate acestea, datorită calităţii obţinute în final, se preferă metoda prin dublu schimb ionic.

În continuare se prezintă o serie de aplicaţii ale săpunurilor metalice.

Săpunurile metalice sînt folosite cu succes ca agenţi de hidrofobizare, datorită proprietăţilor superioare faţă de alţi agenţi de hidrofobizare, cum ar fi pulberile siliconice.

Săpunurile metalice acţionează ca agenţi de hidrofobizare atît sub formă de pulberi cît şi sub formă de film.

Cînd sînt utilizate sub formă de pulberi, acestea acţionează ca agenţi de hidrofobizare fie prin ocuparea suprafeţei capabile să absoarbă apa, fie prin astuparea porilor şi capilarelor materialului de hidrofobizat. O largă utilizare a săpunurilor metalice ca agenţi de hidrofobizare poate fi întîlnită în industria îngrăşămintelor sintetice, a insecticidelor, a cimentului, a explozivilor subacvatici.

Una din cauzele captării apei de către anumite substanţe este higroscopicitatea. Substanţele higroscopice au o concentraţie de saturare foarte mare în apă, ele captează apa, se dizolvă în ea formînd o soluţie saturată, starea cristalină dispare şi materialul tinde să se aglomereze. Pentru îndepărtarea acestor fenomene se folosesc substanţe hidrofobe cunoscute sub denumirea generală de agenţi «anti-caking».

În ultimul timp, o serie de săpunuri metalice, şi în special diverşi stearaţi, sînt folosite cu succes ca agenţi «anti-caking».

Capacitatea de respingere a apei de către săpunurile metalice este cu atît mai puternică cu cît este mai slabă electroafinitatea cationului respectiv faţă de perechile libere de electroni ai oxigenului din apă. Stearaţii de Fe, Cu, Ni, Co sînt consideraţi, din aceste motive, agenţi de hidrofobizare de mare eficacitate. Săpunurile de Pb şi Cd sînt agenţi de hidrofobizare medie. Cu tot caracterul slab hidrofobizant al stearaţilor de Zn, Ca, Mg, aceştia au o întrebuinţare mai răspîndită ca agenţi, «anti-caking», datorită toxicităţii lor reduse cît şi datorită cationului respectiv, care nu duce la reacţii secundare. Se ştie că săpunurile de Fe, Cu, Pb, Mn sînt catalizatori de oxidare şi reducere.

Stearatul de crom, cu toată bazicitatea sa ridicată, este folosit în ultimul timp ca agent de hidrofobizare în industria pielăriei.

Faţă de alţi agenţi de hidrofobizare, săpunurile metalice au avantajul că sînt stabile. Stearaţii metalici, fiind săruri ale acizilor graşi, sînt substanţe care reacţionează destul de greu (exceptînd mediul acid),

nu suferă degradări oxidative. Săpunurile metalice nu sînt substanţe biodegradabile şi, din acest motiv, unele săpunuri (Cu, Zn) sînt folosite chiar ca bactericide.

Lanţul hidrocarbonat al săpunurilor metalice are o mare influenţă asupra puterii de hidrofobizare. Săpunurile cu un lanţ hidrocarbonat sub 14 atomi de carbon pierd din puterea hidrofobizantă, o dată cu scăderea numărului de atomi de carbon. Este cunoscut faptul că acizii graşi devin mai solubili în apă o dată cu scăderea mărimii lanţului hidrocarbonat. Nu se recomandă folosirea de săpunuri fabricate din acizi graşi care conţin grupări OH, datorită caracterului solubilizant al acestor grupări. De asemenea nu se folosesc acizi graşi care conţin legături duble, datorită unor eventuale fenomene de oxidare.

Caracterul hidrofob al săpunului metalic este o mărime de sine stătătoare, independent de natura chimică a materialului supus hidrofobizării. Totuşi, apar uneori influenţe datorită sarcinilor electrice contrare, acţiunea hidrofobizantă este favorizată printr-o acoperire mai bună a materialului de către agent.

Săpunurile metalice sub formă de pulberi se mai folosesc în industria de medicamente şi construcţia de drumuri.

În industria de medicamente, la fabricarea drajeurilor, se încorporează stearat de magneziu ca agent hidrofobizant, pentru a împiedica umectarea drajeurilor. Stearatul de Mg înlocuieşte de asemenea tot mai mult şelacul la fabricarea drajeurilor, ca agent de lubrifiere.

În construcţia de drumuri se adaugă un anumit procent de săpun metalic (0,5% stearat Zn) la betoane, cu scopul hidrofobizării acestuia. Stearatul de Zn adăugat în betoane împiedică pătrunderea în adîncime şi apoi îngheţarea apei, evitînd astfel producerea de crăpături.

Ca agenţi de hidrofobizare, săpunurile metalice pot fi folosite şi sub formă de filme. Filmele respective se obţin prin prepararea unor dispersii sau emulsii prin încorporarea de substanţe peliculogene în amestec.

În cazul dispersiilor de săpunuri metalice destinate a fi folosite ca filme hidrofobe se folosesc diverse formule, pornind de la următoarea reţetă de bază:

— agent de hidrofobizare: stearat de zinc sau aluminiu
— dizolvant: tetraclorură de carbon, benzină
— substanţă peliculogenă: polistiren

Dacă folosirea dizolvanţilor este nedorită, se pot obţine filme de săpunuri metalice prin emulsionarea acestora în mediu apos. Reţeta de bază a unei astfel de emulsii este următoarea:

— agent de hidrofobizare: stearat de zinc
— substanţă peliculogenă
şi emulgator: stearat de amoniu

Hidrofobizarea cu săpunuri metalice sub formă de filme se aplică la obţinerea ambalajelor de hîrtie, cartonaje, pahare de băut ceruite, corturi impermeabile, îmbrăcăminte de ploaie etc.

Săpunurile metalice îşi găsesc aplicaţii deosebite în industria de prelucrare a materialelor plastice ca stabilizatori pentru PVC şi lubrifianţi.

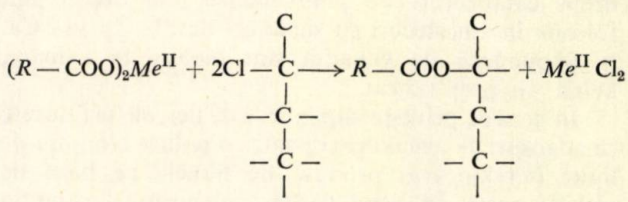
PVC se degradează sub acţiunea luminii şi a căldurii Degradarea se manifestă prin degajare de acid clorhidric şi închiderea la culoare a PVC, în gama de nuanţe variind de la galben la roşu. Acidul clorhidric degajat este catalizator de degradare. Pe de altă parte, schimbarea culorii PVC sub acţiunea căldurii şi luminii se datoreşte apariţiei unei structuri dienice cu duble legături conjugate.

Săpunurile metalice au în general rol de acceptori de acid clorhidric:

$$(R\text{—}COO)_2 Me^{II} + 2HCl \rightarrow 2R\text{—}COOH + Me^{II}Cl_2.$$

Acidul gras rezultat are rol de lubrifiant.

Cercetări recente arată însă că mecanismul de stabilizare a PVC de către săpunurile metalice se poate desfăşura şi după schema:



Săpunul metalic reacţionează direct cu clorul labil din molecula de PVC, producîndu-se un dublu schimb cu restul hidrocarbonat al stabilizatorului. Gruparea ester care se formează este mult mai stabilă, împiedicînd degradarea PVC.

După natura acidului gras din săpunurile metalice, acţiunea de stabilizare a acestora poate fi mărită. Astfel, acizii oleic şi ricinoleic dau reacţii de tip Diels Alder cu polimerul degradat, blocînd în acest fel degradarea ulterioară.

S-a dovedit că săpunurile care conţin mai multe duble legături îmbunătăţesc acţiunea de stabilizare a PVC fie prin acceptare de oxigen, fie de acid clorhidric.

După natura cationului folosit, săpunurile metalice de plumb ocupă cel mai mare tonaj, avînd caracteristici de stabilizare foarte bune în special pentru PVC care se întrebuinţează la izolarea cablurilor electrice. Cu toate acestea, se tinde tot mai mult să se înlocuiască săpunurile de plumb, din cauza toxicităţii lor. De asemenea, un inconvenient al acestor săpunuri este faptul că dau produse din PVC opace.

Săpunurile de calciu sînt stabilizatori slabi. De asemenea stabilizatori slabi sînt săpunurile de stronţiu şi magneziu.

O bună stabilizare a PVC o dau cuplurile de săpunuri de bariu şi cadmiu; în plus aceste săpunuri duc la produse transparente.

Săpunurile metalice se folosesc de asemenea ca acceleratori de vulcanizare, agenţi de oxidare şi solidificare în industria cauciucului.

Pentru reducerea caracterului lipicios al cauciucului vulcanizat, se folosesc stearaţii de Al, Zn, Mg. Lauratul de Zn şi oleatul de Pb înmoaie cauciucul şi sprijină procesul de prelucrare.

Săpunurile metalice se folosesc ca sicativi în industria de lacuri și vopsele.

După cationul respectiv, săpunurile metalice folosite ca sicativi pot fi:

— catalizatori de polimerizare (Pb, Cs);
— catalizatori de oxidare (Co, Mn, Va);
— sicativi auxiliari (Fe, Zn, Ca, Cu).

Săpunurile de plumb și cesiu folosite drept catalizatori de polimerizare se pot fabrica din diverși acizi grași sau naftenici. Ricinoleații sînt contraindicați.

Săpunurile de cobalt sînt sicativi puternici. Se recomandă folosirea lor în cantități reduse (0,01%), întrucît procente ridicate duc la o încrețire a filmului format. Săpunurile de cobalt sînt sicativi de suprafață, se folosesc în amestec cu săpunurile de Pb, Cs, care sînt catalizatori de polimerizare.

Săpunurile de Mn sînt recunoscute drept catalizatori de oxidare, pot fi folosite în unele cazuri și drept catalizatori de polimerizare. De obicei sînt folosite în amestecuri cu săpunuri de Pb, Zn sau Ca.

Săpunurile de vanadiu sînt închise la culoare, avînd un preț ridicat.

În ceea ce privește săpunurile de fier, ele se folosesc ca adaosuri la emailuri și pentru a reduce tendința de lipire («takiness») produsă de filmele pe bază de ulei de pește. În cazul fierberii uleiurilor sicative la temperaturi ridicate (peste 200°C) devin catalizatori de polimerizare.

Săpunurile de zinc nu produc un efect de sicativare dacă sînt folosite în mod individual. Ele au acțiune sinergetică asupra săpunurilor de cobalt, împiedicînd în același timp descuamarea și încrețirea filmelor.

Săpunurile de calciu împiedică tendința lacurilor în a căror compoziție intră rășini sintetice de a pierde luciul (fenomenul «blooming»).

Săpunurile de cupru suprimă tendința de încrețire a filmelor din vopsele ce nu conțin sicativi pe bază de cobalt.

De asemenea, stearatul, palmitatul și oleatul de aluminiu se folosesc în vopselele uleioase pentru a ajuta la menținerea în suspensie a pigmenților și la mărirea viscozității vopselelor.

Săpunurile metalice se folosesc de asemenea ca lubrifianți.

Producția mondială de lubrifianți pe bază de săpunuri metalice se ridică la ordinul a zeci de milioane de tone anual. Din totalul producției de lubrifianți pe bază de săpunuri, cele de calciu și sodiu reprezintă 70%.

Săpunurile de calciu dau lubrifianți cu consistență între semifluid și semisolid. Ele au o bună rezistență la apă, însă nu sînt rezistente la temperaturi ridicate.

Săpunurile de litiu dau lubrifianți rezistenți în limite largi de temperatură și umiditate. Astfel, sarea de litiu a acidului 12-hidroxistearic se folosește ca lubrifiant pentru avioanele supersonice.

Săpunurile de Ca și Mn se folosesc în amestec cu ceruri parafinoase pentru a împiedica creșterea cristalelor și ca agenți de solidificare.

Unele săpunuri metalice au proprietăți fungicide. Astfel se citează săpunurile de Cu, Zn, Pb. Sebacatul de cupru este considerat ca un excelent fungicid.

Naftenații de plumb sînt folosiți la impregnarea stîlpilor de telefon-telegraf, a traverselor de cale ferată etc. Ca dizolvant pentru impregnarea acestor materiale se folosește petrol lampant.

Vopselele antivegetative conțin naftenat de cupru.

În industria cosmetică se folosesc săpunurile de Zn în compoziția unor pudre, datorită aderenței lor la piele și netezimii peliculei pe care o formează la suprafața acesteia.

Stearatul de zinc, datorită proprietăților sale antiseptice, este folosit în tratamentul arsurilor, rănilor și eczemelor. Oleatul de zinc se folosește în industria medicamentelor, în tratamentul ulcerelor și al suprafețelor exoriate.

Sărurile de Mg, Al și Bi ale acidului 10-undecinoic au aplicații terapeutice. Sarea de Bi se folosește în tratamentul sifilisului.

În industria producătoare de grăsimi, săpunurile metalice au de asemenea aplicații multiple. Săpunurile de mangan sînt catalizatori de oxidare a parafinei cu scopul obținerii de acizi grași sintetici. Săpunurile de Pb și Ca sînt catalizatori de hidrogenare în prepararea alcoolilor grași din acizi grași. Săpunurile de Sn, Pb, Zn sînt catalizatori de esterificare și reesterificare a glicerinei.

Față de cerințele mereu crescînde în acizi grași, industria de săpunuri metalice folosește cu succes în ultimul timp, ca bază de materii prime, acizii grași sintetici obținuți prin oxidarea parafinei.

Bibliografie

1. Anastasiu, S. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață. București, Ed. tehnică, 1959, p. 203, 210.
2. Markley, C. S. Fatty acids, their chemistry, properties production and uses. II. Ed. Interscience Publishers, New York, 1961, p. 715—752.
3. Elliott, S. B. The alcaline earth and heavy metal soaps. Editura Reinhold, New York, 1946.
4. Elliott, S. B. Driers and metallic soaps (Encyclopedia of Chemical Technology), 5, Ed. Interscience, New York, 1960, p. 195—206.
5. Klebsattel, C. A. Paint driers (Protective and decorative coatings) I. Ed. Wiley, New York, 1941, p. 499—534.
6. Minnich, A. Metallic soap driers (Protective and decorative coatings Ed. I. I. Mattiells, New York, 1945, p. 164—167.
7. Mills, M. R. Drying oil Technology. Ed. Interscience, New York, 1952.
8. Coban, L. H., Craig, A. B. jr., Mathe, C. E. și Scanlan, J. T. Metallic soaps having non drier uses (Encyclopedia of Chemichal Technology), 5. Ed. Interscience, New York, 1950, p. 206—213.
9. Larsen, R. G. și Bondi, A. Lubrication and lubricants (Encyclopedia of Chemical Technology), 8. Ed. Interscience, New York, 1952, p. 495—540.
10. Klemgard, E. N. Lubricating greases, their manufacture and use. Editura Reinhold, New York, 1937.
11. Sicata, F. J. Metallic Ioaps in the protective coating industry (Protective and decorative coatings), 2. Ed. Wiley, New York, 1942, p. 611—641.
12. Shapiro, L. Finishing of synthetic fibrss (American handbook of synthetic textiles). Textile Book Publishers, New York, 1952, p. 965—970.
13. Chevassus, F. și de Broutelles, L. La stabilisation de clorures de polyvinyle. Anphora, Paris, 1947.
14. Iasching, W. Ueber Abbau und Stabilisierung von Polyvinylchlorid. Conferință ținută la Tîrgul internațional de materiale plastice, Zagreb, 1962.

Ana Moscovici, N. Măricuță și Elisabeta Cocoșco

EXTRACȚIA TELURULUI DIN SOLUȚII ACIDE ȘI ALCALINE

Nota I

Prin prelucrarea hidrometalurgică a concentratelor de metale neferoase și a subproduselor metalurgiei neferoase cu diverși agenți de dizolvare ($FeCl_3$, SCl_4, $Fe_3(SO_4)_2$, NaOH, HCl, H_2SO_4), telurul trece parțial sau aproape total în soluție [1].

Soluțiile pot fi acide sau alcaline, în funcție de agenții de dizolvare, bogate sau sărace, în raport cu conținutul inițial de telur din materialul tratat.

Extragerea telurului din soluțiile acide bogate se face de obicei prin reducere cu bioxid de sulf, iar din cele alcaline, prin electroliză sau prin hidroliză. La extragerea telurului din soluțiile sărace (pînă la 1 g/l Te), apar însă dificultăți cînd intervin operații suplimentare de concentrare. Pentru evitarea numeroaselor operații de concentrare, tehnologiile moderne recurg din ce în ce mai frecvent la aplicarea acelora care sînt cît mai selective pentru elementul de extras. O astfel de operație o poate constitui cementarea selectivă a telurului din soluții tehnologice, acide sau alcaline, avînd în vedere că acesta se plasează, în ceea ce privește valoarea potențialelor-standard de electrod, în seria metalelor nobile, sub cel al cuprului (tabela 1) [2, 3].

În cele ce urmează se prezintă date experimentale în vederea stabilirii procesului de cementare a telurului din soluții sărace, acide și alcaline, folosind pentru aceasta diverși agenți de cementare.

Deoarece în literatura de specialitate se găsesc prea puține date, în legătură cu cementarea telurului din soluții sărace, s-a considerat necesar să se studieze inițial procesul de cementare pe soluții sintetice, acide și alcaline. Soluțiile folosite au avut un conținut de 0,5 g/l Te.

Drept agenți de cementare s-au folosit cuprul, fierul, zincul și aluminiul sub formă de pulberi cu o granulație sub 0,15 mm, ceea ce le-a conferit o suprafață mare de reacție.

În procesul de cementare, pe lîngă proprietățile oxido-reducătoare ale elementelor prezente în reacție, mai intervin o serie de factori care influențează viteza și gradul de cementare, și anume: temperatura, natura mediului de reacție, suprafața de reacție a metalului cementator, excesul de cementator, concentrația în elementul ce se cementează, prezența altor ioni. De asemenea, intervin și fenomene secundare care au loc în timpul cementării, cum ar fi supratensiunile de hidrogen și oxigen pe porțiunile anodice și catodice ale metalului cementator, reacțiile chimice secundare cu formare de diverși compuși intermetalici sau degajările de gaze.

În această lucrare se ține seamă de factorii menționați, analizîndu-se modul cum aceștia afectează procesul de cementare a telurului.

I. Cementarea telurului din soluții acide

Depunerea telurului din soluțiile acide prin cementare cu zinc, aluminiu, fier și cupru metalic decurge după următoarele reacții principale:

$$Te^{4+} + 2Zn^{\circ} = Te^{\circ} + 2Zn^{2+} \quad (1)$$

$$3Te^{4+} + 4Al^{\circ} = 3Te^{\circ} + 4Al^{3+} \quad (2)$$

$$Te^{4+} + 2Fe^{\circ} = Te^{\circ} + 2Fe^{2+} \quad (3)$$

$$Te^{4+} + 2Cu^{\circ} = Te^{\circ} + 2Cu^{2+} \quad (4)$$

Pentru fiecare metal cementator indicat s-a studiat influența pe care o au aciditatea mediului, excesul de

Tabela 1

POTENȚIALELE-STANDARD DE ELECTROD

Electrod	Reacția	Potențialul e°V
	În mediu acid	
Al^{3+}, Al	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$	—1,660
Zn^{2+}, Zn	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$	—0,763
Fe^{2+}, Fe	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$	—0,440
H_2, H	$1/2\ H_2 \rightarrow H^+ + e^-$	0
Cu^{2+}, Cu	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$	+0,340
Te^{4+}, Te	$Te^{4+} + 4\,e^- \rightarrow Te$	+0,568
Ag^+, Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,799
O_2, H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
	În mediu alcalin	
Al, Al^{3+}	$Al + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3\,e^-$	—2,310
	$4OH^- + Al \rightarrow H_3AlO_3 + H_2O + 3\,e^-$	—2,350
Zn, Zn^{2+}	$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\,e^-$	—1,245
	$4OH^- + Zn \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	—1,216
Fe, Fe^{3+}	$2OH^- + Fe \rightarrow Fe(OH)_2 + 2\,e^-$	—0,877
	$OH^- + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + e^-$	—0,560
H_2, H_2O	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2\,e^-$	—0,828
Te, Te^{4+}	$6OH^- + Te \rightarrow TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4\,e^-$	—0,570
Cu, Cu^{2+}	$Cu + OH^- \rightarrow Cu_2O + e^-$	—0,358
	$Cu_2O + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 + 2\,e^-$	—0,080
O_2, OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,401

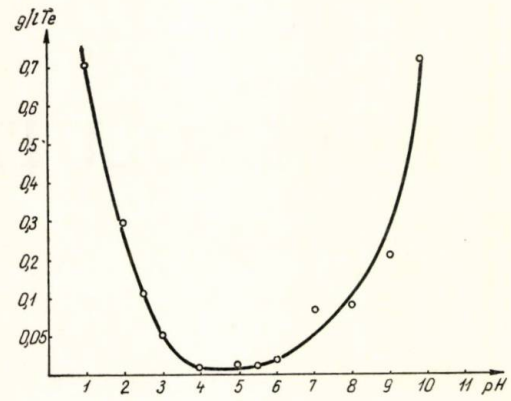


Fig. 1. Variația conținutului de telur din soluție în funcție de *p*H.

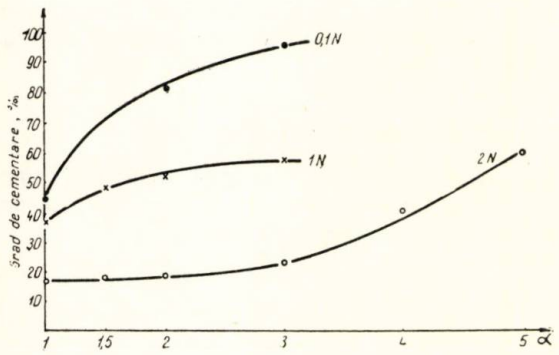


Fig. 2. Variația gradului de cementare al telurului din soluții clorhidrice în funcție de excesul de Zn (temperatură 25°C, timp 10 min).

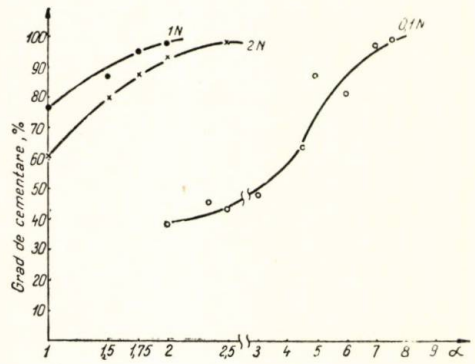


Fig. 3. Variația gradului de cementare al telurului din soluții clorhidrice în funcție de excesul de aluminiu (temperatură 25°C, timp 10 min).

cementator, temperatura și timpul de reacție asupra gradului de cementare a telurului. Experimentările s-au efectuat în mediu de acid clorhidric la $2N$, $1N$ și $0{,}1N$, cînd telurul se găsește dizolvat în soluție. Telurul există în soluție la $p\text{H} < 2{,}5$ și la $p\text{H} > 6$, între aceste *p*H-uri depunîndu-se sub formă de hidroxid, $Te(OH)_4$.

Reacțiile care au loc în apropierea acestor *p*H-uri sînt următoarele:

$$TeCl_4 + 4H_2O \underset{p\text{H} < 2{,}5}{\overset{p\text{H} > 2{,}5}{\rightleftharpoons}} Te(OH)_4 \qquad (5)$$

$$Te(OH)_4 + OH^- \underset{p\text{H} > 6}{\overset{p\text{H} > 6}{\rightleftharpoons}} TeO_3^{2-} + 3H_2O \qquad (6)$$

Rezultatele experimentărilor efectuate la temperatură și presiune obișnuită privind influența acidității mediului și a excesului de cementator asupra gradului de cementare sînt redate în tabela 2 și în diagramele din figurile 2, 3, 4 și 5.

Din analiza datelor prezentate se constată următoarele:

— Aciditatea relativ ridicată a mediului de $1N$ și $2N$ HCl favorizează procesul de cementare a telurului cu fier, aluminiu și cupru (fig. 3, 4, 5) și defavorizează pe cel cu zinc (fig. 2). Gradul de cementare a telurului cu pulberi de fier, aluminiu și cupru la acidițăile indicate și la un exces de cementator $\alpha = 2-3$ este de aproape 100%, pe cînd cel al cementării cu zinc, chiar la $\alpha > 3$, nu depășește 50%.

— La o aciditate de $0{,}1N$ HCl depunerea aproape totală a telurului cu zinc are loc la utilizarea unui $\alpha = 3$, cu aluminiu la $\alpha = 7{,}5$, iar cu fier la $\alpha = 1{,}5$ (fig. 2, 3 și 4). Gradul de depunere a telurului cu cupru atinge un maxim la 78% pentru $\alpha = 2$ (fig. 5).

— Metalul care se comportă cel mai bine în procesul cementării în tot intervalul de acidități studiate este pulberea de fier. Între 0,1 și $2N$HCl pentru depunerea totală a telurului este necesar un exces de fier de 1,5—2 ori necesarul teoretic.

— În toate cazurile studiate cementarea totală a telurului nu a fost efectuată cu un consum de metal care nu a depășit de 1,5—7,5 ori necesarul teoretic. Aceasta își găsește explicația în fenomenele și reacțiile secundare care au loc în cursul procesului de cementare. Rezultatele foarte slabe ale cementării telurului cu zinc din soluții de $2N$ HCl se datoresc, în primul rînd, reacțiilor secundare care au loc în timpul procesului:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad (7)$$

$$Zn^\circ + 2Cl^- - 2e^- = ZnCl_2 \qquad (8)$$

Reacțiile (7) și (8) între ionii de zinc și cei de hidrogen decurg cu degajare de hidrogen.

Conform ecuației (1), potențialul electrodului de hidrogen la presiunea obișnuită depinde de aciditatea soluției [4]:

$$E_{H_2} = \frac{2{,}303\ RT}{F}(p\text{H} + 1/2 \lg f + 1/2 \lg P_{H_2}) \qquad (1)$$

În condițiile-standard la $p\text{H} = 0$ și $E_{H_2} = 0$, corespunzător unei soluții $1N$ HCl, diferența de potențial ΔE_{Zn-H_2} devine egală cu E_{Zn}. În acest caz, procesul de cementare decurge în favoarea depunerii în primul rînd a telurului și apoi a hidrogenului.

La valori mari ale concentrației ionilor de hidrogen, de exemplu o soluție cu concentrația $\geqslant 2N$ HCl, potențialul hidrogenului devine electropozitiv și poate lua valori care să depășească pe cea a diferenței

Tabela 2

GRADUL DE CEMENTARE AL TELURULUI CU PULBERI METALICE DIN SOLUȚII CLORHIDRICE PENTRU DIFERITE VALORI ALE LUI α

Nr. crt.	Al				Fe				Zn				Cu			
	normalitate, N	exces, α	g finale, Te	grad de cementare, %	normalitate, N	exces, α	g finale Te	grad de cementare, %	normalitate, N	exces, α	g finalitate Te	grad de cementare, %	normalitate, N	exces, α	g finale Te	grad de cementare, %
1	0,1	1	0,0354	23	0,1	0,5	0,0225	55	0,1	1	0,028	44	0,1	1	0,015	70
2	0,1	2	0,0285	38	0,1	0,75	0,015	70	0,1	1,5	0,0135	73	0,1	1,25	0,0135	73
3	0,1	2,35	0,0253	45	0,1	1	0,0085	83	0,1	2	0,0095	81	0,1	1,5	0,0125	75
4	0,1	2,5	0,0262	43	0,1	1,5	0,0005	99	0,1	3	0,0025	95	0,1	2	0,0105	79
5	0,1	3	0,0244	47	0,1	2	0,0045	91	1	1	0,032	36	0,1	3	0,0235	53
6	0,1	4,5	0,0165	64	1	0,5	0,0235	53	1	1,5	0,026	48	1	1	0,018	61
7	0,1	5	0,0059	87	1	0,75	0,0145	71	1	2	0,024	52	1	1,25	0,016	68
8	0,1	6	0,0087	81	1	1	0,0095	81	1	3	0,0215	57	1	1,5	0,012	76
9	0,1	7	0,0014	97	1	1,5	0,0055	89	2	1	0,042	16	1	2	0,010	80
10	0,1	7,5	0,0004	99	1	2	0,0035	93	2	1,5	0,0414	17	1	3	0,0075	85
11	1	1	0,0106	77	2	0,5	0,0245	51	2	2	0,041	18	2	1,5	0,0085	83
12	1	1,5	0,0059	87	2	0,75	0,019	62	2	3	0,039	22	2	2	0,0075	85
13	1	1,75	0,0022	95	2	1	0,014	72	2	4	0,030	40	2	3	0,0005	99
14	1	2	0,001	98	2	1,5	0,006	88	2	5	0,020	60				
15	1	2,5	0	100	2	2	0	100								
16	2	1	0,0184	60	2	3	0	100								
17	2	1,5	0,0093	80												
18	2	1,75	0,0058	87												
19	2	2	0,003	93												
20	2	2,5	0,001	98												

Observații:

— Temperatura de lucru, 25°C.
— Timpul de agitare, 10 min.
— Volumul probei, 100 ml.
— Concentrația inițială a soluției pentru Fe, Cu, Zn, 0,5 g/l Te.
— Concentrația inițială a soluției pentru Al, 0,46 g/l Te.
— Necesarul teoretic de cementator pentru 1 g Te, 0,9 g Fe; 0,99 g Cu; 1,02 g Zn; 0,28 g Al.
— α, excesul de cementator = cantitatea de cementator folosită/cantitatea de cementator necesară.

ΔE_{Zn-Te}, ceea ce determină degajare de hidrogen și, conform reacțiilor (7) și (8), explică consumul mare de zinc.

Și în cazul cementării cu aluminiu și fier la aciditați > 1N HCl au loc reacții secundare cu degajare de hidrogen, dar într-o proporție mult mai mică decît la cementarea cu zinc. În schimb apar alte fenomene întîlnite des în procesele electrochimice, care pot sau nu să favorizeze decurgerea cementării, și anume:

— Formarea unei supratensiuni de hidrogen în porțiunile catodice ale cementatorului, determinînd creșterea potențialului hidrogenului înspre valori mai electronegative, $E_{H_2} < E_{Al}$, favorizează depunerea cu precădere a telurului chiar din soluții acide (fig. 3 și 4) [5] .

— Pasivizarea porțiunilor anodice ale cementatorului, determinînd creșterea potențialului metalului cementator înspre valori electropozitive, influențează negativ procesul de cementare [1, 6]. Acest fenomen

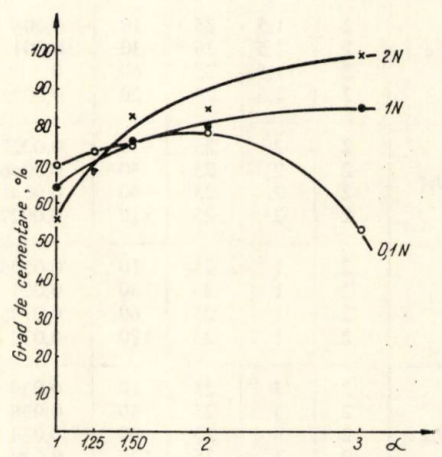


Fig. 4. Variația gradului de cementare al telurului din soluții clorhidrice în funcție de excesul de Fe (temperatură 25°C, timp 10 min).

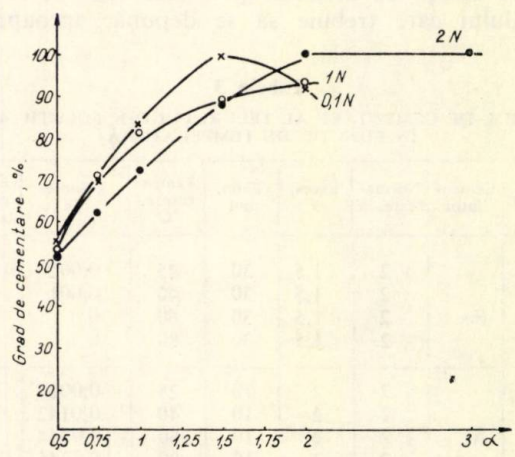


Fig. 5. Variația gradului de cementare al telurului din soluții clorhidrice în funcție de excesul de Cu (temperatură 25°C, timp 10 min).

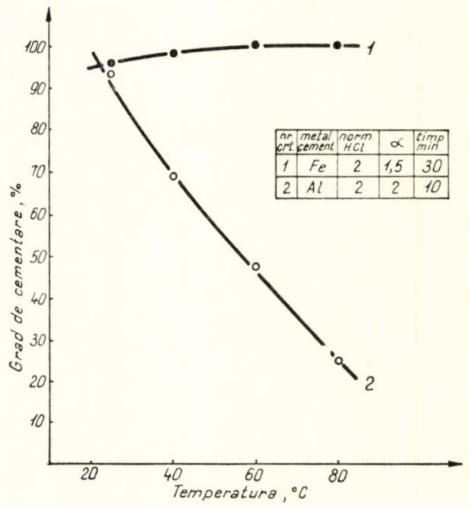


Fig. 6. Variaţia gradului de cementare al telurului din soluţii clorhidrice în funcţie de temperatură.

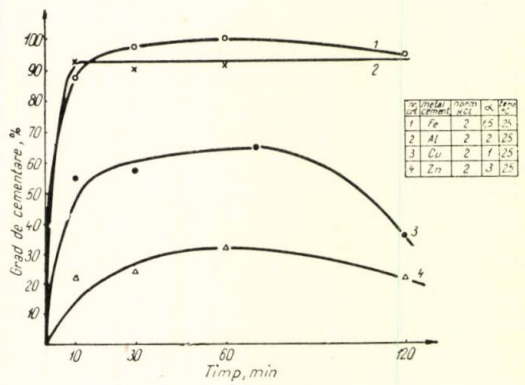


Fig. 7. Variaţia gradului de cementare al telurului din soluţii clorhidrice în funcţie de timp.

întîlnit frecvent la folosirea anozilor de fier şi aluminiu, atît în mediu acid cît, mai ales, în mediu alcalin, împiedicînd trecerea metalului cementator în soluţie, datorită peliculei protectoare de oxid formată la suprafaţa sa, determină un consum mare de cementator. (Pasivizarea metalului cementator este evidentă la depunerea telurului cu aluminiu, cupru şi fier în mediu de 0,1N HCl) (fig. 3, 4, 5).

Reacţiile secundare, precum şi fenomenele secundare care iau naştere în procesul cementării, explică parţial consumul ridicat de metal cementator. Excesul de metal cementator se justifică şi prin faptul că, în cursul procesului de cementare, concentraţia soluţiei în metalul care se depune scăzînd mereu duce la schimbarea potenţialului reacţiei pînă la stabilirea unui echilibru. La echilibru potenţialul reacţiei de cementare devine egal cu zero [7] (ecuaţia 2):

$$E_{\text{reacţie}} = E_{\text{Te}} - E_{Me} = 0, \qquad (2)$$

unde Me = Zn, Al, Fe, Cu.

La soluţii cu concentraţii foarte mici de ioni ai metalului care trebuie să se depună, aproape de echilibru există tendinţa ca metalul cementat să se redizolve.

Procesul cementării cu aluminiu în mediu acid este puternic influenţat de temperatură, spre deosebire de cel al cementării cu fier, care nu este afectat de schimbările de temperatură (tabela 3, şi fig. 6).

Gradul de cementare al telurului cu aluminiu scade brusc cu creşterea temperaturii, de la 83% la 25°C pînă la 25% la 80°C. Aceasta confirmă existenţa fenomenului de supratensiune a hidrogenului în porţiunile catodice ale cementatorului, care scade sau dispare complet cu creşterea temperaturii. Prin eliminarea supratensiunii de hidrogen, un rol preponderent

Tabela 3

GRADUL DE CEMENTARE AL TELURULUI DIN SOLUŢII ACIDE ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ

Nr. crt.	Cementator	Normalitate, N	Exces, α	Timp, min	Temperatura, °C	g finale Te	Grad de cementare, %
1		2	1,5	30	25	0,002	96
2		2	1,5	30	40	0,001	98
3	Fe	2	1,5	30	60	0	100
4		2	1,5	30	80	0	100
5		2	2	10	25	0,0027	93
6		2	2	10	40	0,0142	69
7	Al	2	2	10	60	0,0244	47
8		2	2	10	80	0,0345	25

Observaţii

— Volumul probei, 100 ml.
— Concentraţia iniţială a soluţiei pentru Fe, 0,5 g/l Te.
— Concentraţia iniţială a soluţiei pentru Al, 0,46 g/l Te.

Tabela 4

GRADUL DE CEMENTARE AL TELURULUI DIN SOLUŢII CLORHIDRICE ÎN FUNCŢIE DE TIMP

Nr. crt.	Cementator	Normalitate, N	Exces, α	Temp., °C	Timp, min	g finale, Te	Grad de cementare, %
1		2	1,5	25	10	0,006	88
2	Fe	2	1,5	25	30	0,001	98
3		2	1,5	25	60	0	100
4		2	1,5	25	120	0,0025	95
5		2	2	25	10	0,0027	93
6		2	2	25	30	0,0046	90
7	Al	2	2	25	60	0,00414	91
8		2	2	25	120	0,0027	95
9		2	1	25	10	0,0225	55
10		2	1	25	30	0,021	58
11	Cu	2	1	25	60	0,0175	65
12		2	1	25	120	0,032	36
13		2	3	25	10	0,039	22
14		2	3	25	30	0,038	24
15	Zn	2	3	25	60	0,034	32
16		2	3	25	120	0,039	22

Observaţii :

— Volumul probei 100 ml.
— Concentraţia iniţială a soluţiei pentru Fe, Cu, Zn, 0,5 g/l Te.
— Concentraţia iniţială a soluţiei, pentru Al, 0,46 g/l Te.

în procesul cementării telurului cu aluminiu din soluții acide îl capătă reacțiile care decurg cu degajare de hidrogen și consum mare de aluminiu:

$$6H^+ + 6e^- = 3H_2 \quad (9)$$

$$2Al - 6e^- + 6Cl^- = 2AlCl_3 \quad (10)$$

Practic, la temperatură și presiune obișnuită, viteza de cementare cu pulberi metalice este mare, terminîndu-se în 10 min de la introducerea agentului cementator (tabela 4 și fig. 7).

II. Cementarea telurului din soluții alcaline

În cele ce urmează se prezintă lucrările experimentale privind cementarea telurului din soluții alcaline. Acestea au avut drept scop stabilirea gradului de cementare maxim al telurului în funcție de alcalinitatea mediului, de excesul de cementator, de temperatură și de timpul de reacție.

Agenții de cementare folosiți au fost pulberile de fier, de zinc și de aluminiu. Cuprul nu s-a mai utilizat,

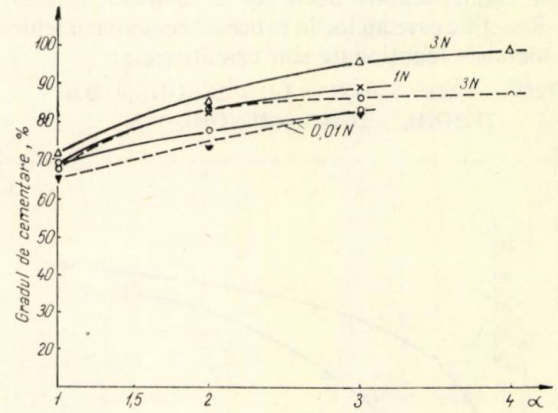


Fig. 8. Variația gradului de cementare al telurului din soluții alcaline în funcție de excesul de Zn (timp 10 min): --- temperatura 25°C;—temperatura 80°C.

Tabela 5

CEMENTAREA TELURULUI DIN SOLUȚII ALCALINE

Nr. crt.	Zn						Fe						Al					
	normalitate, N	exces, α	temperatură, °C	timp, min	g finale Te	grad de cementare, %	normalitate, N	exces, α	tepmeratură, °C	timp, min	g finale, Te	grad de cementare, %	normalitate, N	exces, α	temperatură, °C	timp, min	g finale Te	grad de cementare %
1	0,01	1	25	10	0,0175	65	0,1	0,5	25	10	0,046	8	0,01	2	25	10	0,034	25
2	0,01	2	25	10	0,0135	73	0,1	0,75	25	10	0,037	26	0,01	3	25	10	0,023	49
3	0,01	3	25	10	0,0085	83	0,1	1	25	10	0,031	38	0,01	4	35	10	0,0184	60
4	0,01	1	25	30	0,0155	69	0,1	1,5	25	10	0,030	40	0,01	5	25	10	0,017	63
5	0,01	1	25	60	0,0155	69	0,1	3	25	10	0,029	42	0,01	6	25	10	0,0078	83
6	0,01	1	25	120	0,0186	68	0,1	1	60	10	0,030	40	0,01	7,3	25	10	0,0069	85
7	0,01	1	80	10	0,0155	69	0,1	1	80	10	0,031	42	3	1	25	10	0,033	28
8	0,01	1	80	30	0,014	72	1	0,75	25	10	0,033	34	3	1,5	25	10	0,026	50
9	0,01	1	80	60	0,0115	77	1	1	25	10	0,032	36	3	1,75	25	10	0,020	57
10	0,01	1	80	120	0,0190	62	1	1,5	25	10	0,030	40	3	2	25	10	0,0174	62
11	0,01	2	80	10	0,0115	77	2	0,75	25	10	0,026	48	3	2,5	25	10	0,014	68
12	0,01	3	25	30	0	100	2	1	25	10	0,024	52	3	4	25	10	0,010	78
13	0,01	3	25	60	0	100	2	1,5	25	10	0,024	52	3	6	25	10	0,0046	90
14	0,01	3	25	90	0	100	3	0,5	25	10	0,043	14	3	9,3	25	10	0,0027	94
15	0,01	3	80	10	0,009	82	3	0,75	25	10	0,029	42						
16	0,01	3	80	60	0,001	98	3	1	25	10	0,026	48						
17	0,01	3	80	120	0,0005	99	3	1,5	25	10	0,026	48						
18	1	1	25	10	0,0255	49	3	3	25	10	0,026	48						
19	1	1	80	10	0,016	68	3	3	25	30	0,030	40						
20	1	2	80	10	0,0085	83	3	3	25	60	0,030	40						
21	1	3	25	10	0,016	68	3	3	25	90	0,030	40						
22	1	3	80	10	0,0055	89	3	3	25	120	0,030	40						
23	3	1	25	10	0,016	68												
24	3	2	25	10	0,0085	83												
25	3	3	25	10	0,007	86												
26	3	4	25	10	0,0065	87												
27	3	1	25	30	0,020	60												
28	3	1	25	60	0,010	80												
29	3	1	25	120	0,033	34												
30	3	1	80	10	0,014	72												
31	3	1	80	30	0,013	74												
32	3	1	80	60	0,010	80												
33	3	1	80	120	0,017	66												
34	3	3	25	30	0,001	98												
35	3	3	25	60	0	100												
36	3	3	25	120	0,0025	95												
37	3	3	80	10	0,002	96												
38	3	3	80	60	0,001	98												
39	3	3	80	120	0,004	92												
40	3	4	80	10	0,0005	99												

Observații:
— Volumul probei, 100 ml.
— Concentrația inițială a soluției pentru Fe, Zn, 0,5 g/l Te.
— Concentrația inițială a soluției pentru Al, 0,46 g/l Te.

deoarece potențialul său în mediu alcalin este mai puțin electronegativ decît cel al telurului (tabela 1).

Reacțiile care au loc în procesul cementării telurului cu metalele menționate sînt următoarele:

$$TeO_3^{2-} + 2Fe^\circ + 3H_2O = Te^\circ + 2Fe(OH)_2 + 2OH^-$$
$$2Fe(OH)_2 + 2OH^- = 2Fe(OH)_3 + 2e^- \quad (11)$$

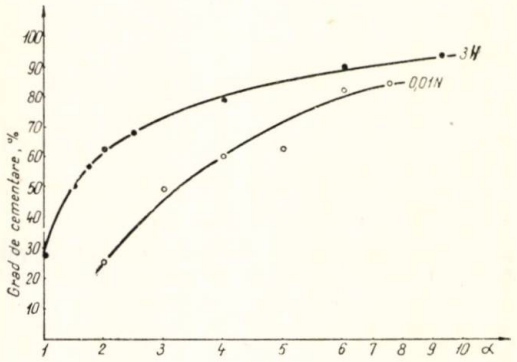


Fig. 9. Variația gradului de cementare a telurului din soluții alcaline în funcție de excesul de Al (temperatură 25°C, timp 10 min).

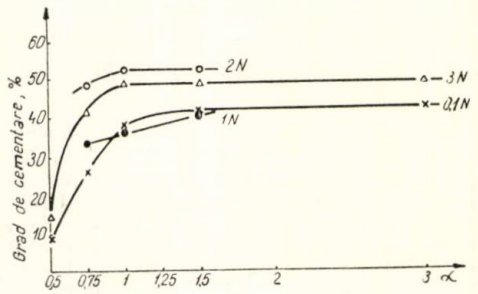


Fig. 10. Variația gradului de cementare al telurului din soluții alcaline în funcție de excesul de Fe (temperatură 25°C timp 10 min).

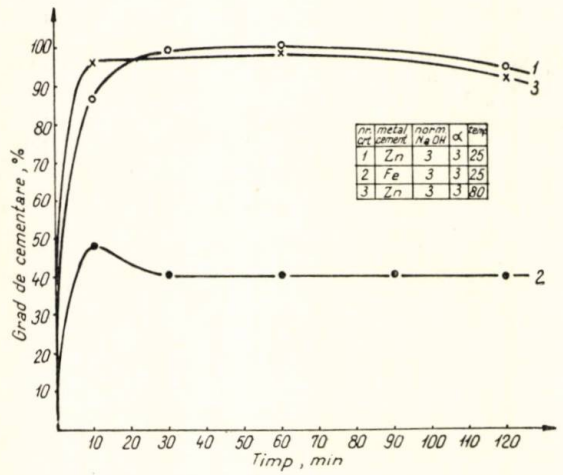


Fig. 11. Variația gradului de cementare al telurului din soluții alcaline în funcție de timp.

$$2TeO_3^{2-} + 3Al^\circ + 6H_2O = 2Te^\circ + 3Al(OH)_3 + 3OH^-$$
$$Al(OH)_3 + 3OH^- = AlO_3^{3-} + 3H_2O \quad (12)$$
$$TeO_3^{2-} + 2Zn^\circ + 3H_2O = Te^\circ + 2Zn(OH)_2 + 2OH^-$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O \quad (13)$$

Dintre metalele folosite la cementarea telurului în mediu alcalin cel mai bine s-a comportat zincul. Gradul maxim de cementare, 99%, s-a obținut la 3*N* NaOH, la temperatura de 80°C, și timpul de reacție de 10 min, prin utilizarea unui exces de zinc de patru ori mai mare decît necesarul teoretic (tabela 5 și fig. 8 și 11).

După zinc urmează aluminiul, care depune telurul în proporție de 90% la 3*N* NaOH, la temperatura de 25°C și timpul de reacție de 10 min, prin utilizarea unui exces foarte mare $\alpha = 6$ (tabela 5 și fig. 9).

Fierul nu depune telurul decît în proporție de maximum 50%, indiferent de alcalinitatea, de excesul de cementator, de temperatură și de timpul de reacție (tabela 5 și fig. 10, 11).

Procesul de cementare a telurului cu pulberi de zinc și aluminiu decurge aproape complet, datorită faptului că hidroxizii formați conform reacțiilor (12) și (13) sînt solubili în mediu alcalin, cu formare de zincați și aluminați. Prin aceasta, în cursul procesului de cementare suprafața metalului cementator se descoperă mereu, permițîndu-i să reacționeze în continuare.

Nu același lucru se petrece cu fierul, care — conform reacției (11) — formează hidroxizi insolubili. Aceștia se depun pe suprafața lui, împiedicîndu-l să reacționeze în continuare. Totuși, atingerea unui echilibru în procesul de depunere a telurului cu fier se datorește, în special, faptului că, prin oxidarea hidroxidului feros la hidroxid feric, potențialul fierului devine egal cu cel al telurului (potențialul Fe/Fe^{2+} în mediu alcalin este de $-0{,}877e^\circ V$, al Fe/Fe^{3+} este de $-0{,}56\ e^\circ V$, iar al Te/Te^{4+} este de $-0{,}57\ e^\circ V$).

S-a constatat că depunerea totală a telurului din soluții alcaline cu zinc și aluminiu se produce la folosirea unor excese mari, din aceste metale, respectiv de 4 și 9 ori necesarul teoretic (fig. 8 și 9). Cauza utilizării unor excese mari constă în apariția fenomenului de pasivizare a porțiunilor anodice ale metalului cementator și în viteza mai mică de dizolvare în soluție a hidroxizilor decît cea de formare.

Pasivizarea metalului va fi cu atît mai accentuată, cu cît solubilitatea în soluție a hidroxidului format este mai mică. Într-adevăr, solubilitatea hidroxidului de aluminiu în soluție alcalină fiind mai mică decît a hidroxidului de zinc, pentru cementarea telurului în aceleași condiții de alcalinitate, temperatură și timp de reacție este necesar un consum mai mare de aluminiu, $\alpha = 6$, decît de zinc, $\alpha = 4$ (solubilitatea hidroxidului de aluminiu în soluția 3*N* NaOH la 30°C este de 28,55 g/l, iar a hidroxidului de zinc în soluție de 3*N* NaOH la 30°C este de 44 g/l [8]).

Viteza mai mică de dizolvare a hidroxizilor în soluție decît cea de formare se explică prin faptul că cinetica proceselor de cementare este determinată nu de viteza reacțiilor chimice, ci de procesul cel mai lent, și anume cel de difuziune a ionilor de la suprafața metalului în soluție și din soluție spre metal, prin pelicula de hidroxid formată.

Prin formarea peliculei de hidroxid care se dizolvă încet suprafaţa de reacţie a metalului cementator scade. Aceasta necesită, chiar şi în cazurile cele mai favorabile ale depunerii telurului cu zinc, un consum suplimentar de metal cementator.

Concluzii

Studierea cementării telurului din soluţii acide şi alcaline, avînd un conţinut redus de 0,5 g/l Te, cu diverşi agenţi de cementare — zinc, aluminiu, fier şi cupru — a permis stabilirea condiţiilor de extracţie totală a telurului pentru fiecare metal cementator folosit.

S-a constatat că dintre metalele utilizate fierul se comportă cel mai bine la cementarea telurului din soluţii acide, iar zincul din soluţii alcaline.

Pentru extragerea totală a telurului din soluţii de 0,1 pînă la 2*N* HCl, la temperatură şi presiune obişnuită, sînt suficiente un timp de reacţie de 10 min şi un exces de pulbere de fier de 1,5 pînă la 2 ori necesarul teoretic.

Pentru extragerea totală a telurului din soluţii de 0,1 pînă la 3*N* NaOH, la temperatură şi presiune obişnuită, sînt suficiente un timp de reacţie de 30 min, şi un exces de pulbere de zinc de trei ori mai mare decît necesarul teoretic.

Bibliografie

1. Plaksin, I. N. şi Iuhtanov, D. M. Hidrometalurghiia,Metalurghizdat, Moscova, 1949, p. 98—138.
2. Latimer, W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, New York, 1952.
3. Landolt-Böernstein Zahleuwerte und Funktionen, Berlin, 7, partea a II-a, 1960, p. 750.
4. Atanasiu, I. A. şi Facsko, G. Electrochimie, Bucureşti, 1958, p. 334—370.
5. Boekris, J. O. M. Modern Aspects of Electrochemistry, London, 1954, p. 209—264.
6. Koehler, W. A. Applications de l'électrochimie, Paris, 1950.
7. Brodskii, A. I. Chimia fizică, Leningrad, 2, 1948, p. 747.
8. Seidell, A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds, New York, 1, 1953, p. 96 şi 1591.

▲▲ ▲▲▲ ▲▲

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Uzina chimică din Valea Călugărească a început să producă oxid de zinc necesar în industria vopselelor. Linia de fabricaţie a fost proiectată şi construită în uzină şi are o productivitate aproape dublă faţă de vechile utilaje. Prin punerea ei în funcţiune, capacitatea anuală a secţiei de oxid de zinc sporeşte cu încă 350 t. Sînt în curs de montare instalaţii noi, care vor permite ca în anii cincinalului capacitatea actuală a uzinei să se dubleze.

★

La Combinatul de îngrăşăminte cu azot—Piatra Neamţ s-a realizat un nou sortiment: îngrăşămîntul lichid tip carboamoniacat. Nefiind corosiv, acest produs poate fi împrăştiat cu ajutorul maşinilor şi utilajelor obişnuite.
Pe baza unui studiu efectuat de un colectiv de ingineri, la fabrica de uree a fost introdusă filtrarea cu cărbune activ, care a dus la îmbunătăţirea calităţii produsului. În colaborare cu Combinatul chimic—Făgăraş se studiază noi metode de îmbunătăţire a calităţii azotatului de amoniu.

★

La Fabrica de antibiotice—Iaşi se lucrează intens la realizarea unor noi produse: clorhidrat de tetraciclină, penicilină sodică, aminofenazonă L supozitoare şi nilfan supozitoare. De asemenea se pregăteşte introducerea unor noi metode de purificare în faza finală pentru îmbunătăţirea calităţii eritromicinei, penicilinei V şi vitaminei B 12. Se lucrează totodată la introducerea în fabricaţie a noi reţete şi tulpini mai productive, la experimentare pe fază-pilot şi industrial a reţetelor stabilite la penicilina G, streptomicină şi eritromicină. În noul cincinal, fabrica se va dezvolta în continuare prin punerea în funcţiune a două noi pavilioane pentru semisinteză şi biostimulatori. Pentru anul 1970 se prevede ca planul producţiei globale să crească cu peste 68%, iar cel al producţiei-marfă cu circa 66% faţă de anul 1965. Se vor produce noi sortimente şi se va lărgi considerabil exportul.

★

La Combinatul chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Baia Mare a intrat în funcţiune noua fabrică de acid sulfuric, construită aici în cadrul lucrărilor pentru modernizarea şi dezvoltarea capacităţilor de producţie. Fabrica este echipată în proporţie de 90% cu utilaje fabricate în ţară, procesele de producţie avînd un înalt grad de mecanizare şi automatizare. Capacitatea anuală de producţie este de 180 000 t acid sulfuric. Baza de materii prime o constituie gazele rezultate din procesul de prelucrare a concentratelor cuproase într-o nouă uzină de cupru intrată în producţie în cadrul combinatului şi care lucrează după procedeul modern de topire în suspensie.

★

Fabricile de medicamente ale Ministerului Industriei Chimice au realizat în acest an noi produse destinate sectorului zootehnic. În rîndul biostimulatorilor se numără în primul rînd produsul numit «Zoofort», un amestec de vitamine, microelemente şi antibiotice destinat hrănirii purceilor şi puilor. Realizat la fabrica «Galenica» din Bucureşti, pe baza studiilor întreprinse de Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, în colaborare cu Institutul de cercetări zootehnice, noul biostimulator este produs deocamdată în două reţete, altele fiind în fază de pilotare. Pentru realizarea acestui biostimulator, Fabrica de antibiotice din Iaşi a început să producă cîteva din elementele principale care intră în compoziţia lui: vitamina B 12 furajeră (Bevitex) şi tetraciclină furajeră (Tetraxin 4%).
Recent au fost aprobate de organele de specialitate ale Consiliului Superior al Agriculturii şi o serie de noi medicamente de uz veterinar, care urmează să intre în fabricaţie. Printre acestea se numără tetraciclina pulbere în vrac şi pulbere solubilă pentru combaterea diferitelor afecţiuni la păsări şi animale, Strepancilul, realizat pe bază de piperazină. În acest domeniu se mai află în fază de cercetare alte 40 de produse noi.
Pe linia dezvoltării sectorului de produse pentru zootehnie — care realizează astăzi circa 120 tipuri de medicamente de uz veterinar şi biostimulatori — se construiesc importante capacităţi de producţie la Bucureşti şi Iaşi.

Diamanta Laudoniu, I. Niederkorn şi N. Popescu

CONTRIBUŢII LA STABILIREA CONDIŢIILOR OPTIME DE OBŢINERE A TRICLORSILANULUI ÎN PAT FLUIDIZAT

Dintre procedeele de obţinere a siliciului de puritate pentru semiconductoare, o importanţă deosebită a căpătat metoda reducerii triclorsilanului cu hidrogen. Avantajul acestei metode, faţă de reducerea tetraclorurii de siliciu cu zinc, constă în posibilitatea obţinerii unui siliciu mult mai pur. Faţă de reducerea $SiCl_4$ cu hidrogen, această metodă asigură o productivitate şi un randament sensibil mai ridicat. Prima fază a procedeului constă în sinteza triclorsilanului. Ea porneşte de la acid clorhidric gazos şi siliciu elementar [1—3] sau de la un aliaj de siliciu cu cupru [4—6], fier [7], magneziu [8] sau vanadiu [9].

În literatura de specialitate există date experimentale care se referă la influenţa unor factori, ca: temperatura, debitul gazelor de reacţie, adaosul unor catalizatori, cum ar fi cuprul, asupra caracterului de desfăşurare a sintezei triclorsilanului.

Această problemă s-a studiat mult mai puţin din punctul de vedere al adaosului de hidrogen în amestecul de gaze iniţiale introduse în reactorul funcţionînd pe principiul patului fluidizat.

Lucrările autorilor tind să completeze datele privind influenţa temperaturii, compoziţiei gazelor reactante şi debitului acestora asupra conţinutului şi productivităţii $HSiCl_3$ obţinut în reactoare cu pat fluidizat.

Partea experimentală

Lucrările experimentale au fost efectuate la scară de laborator şi pilot.

Instalaţia de laborator (fig. 1) constă din reactorul din cuarţ *5*, cu diametrul de 50 mm şi cu lungimea de 700 mm, încălzit la exterior cu o rezistenţă electrică *7*, montată pe un alt tub de cuarţ *8*, aşezat concentric.

Acidul clorhidric gazos, obţinut prin deshidratarea soluţiei de acid clorhidric cu acid sulfuric concentrat, trece prin trei vase de uscare, *1*, umplute cu acid sulfuric concentrat, apoi printr-un tub cu silicagel *2*. Prin debitmetrul *3* şi vasul de amestecare *4* intră în reactorul *5*, unde reacţionează cu siliciul măcinat

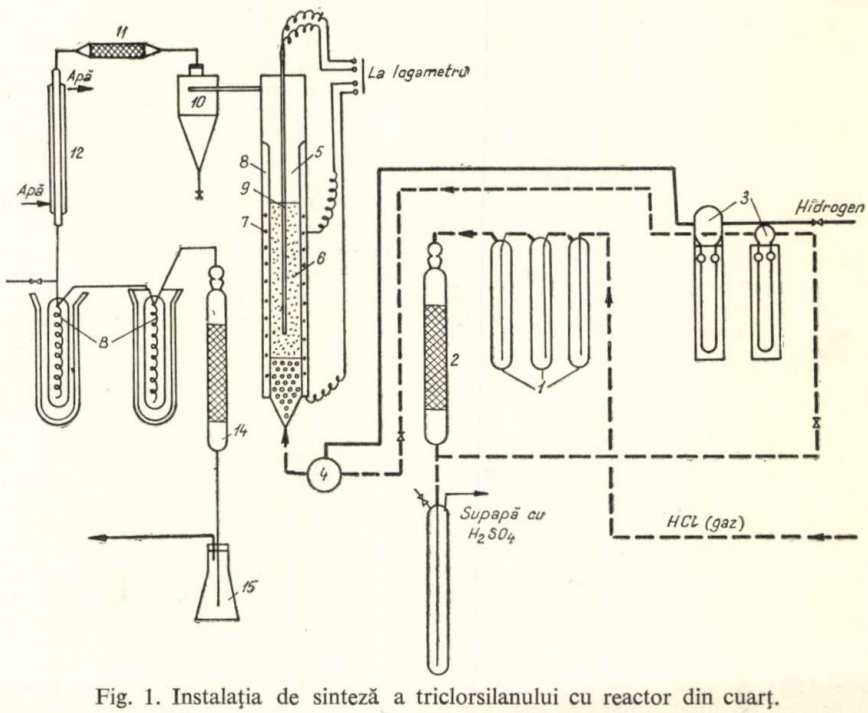


Fig. 1. Instalaţia de sinteză a triclorsilanului cu reactor din cuarţ.

0,1—0,4 mm), *6*. Temperatura în reactor se controlează cu un termometru cu rezistenţă de platină *9* şi se reglează cu ajutorul unui logometru.

Produsele de reacţie părăsind reactorul trec printr-o cameră de desprăfuire *10*, apoi prin filtrul cu vată de cuarţ *11*. Gazele sînt răcite în două trepte. Prima treaptă este un refrigerent cu apă, *12*, a doua este formată din trapele de sticlă *13*, răcite la —50 . . . —60°C, cu un amestec de acetonă şi zăpadă carbonică. Gazele necondensate trec prin vasul *14* cu $CaCl_2$ şi vasul *15* cu soluţie de NaOH pentru neutralizarea lor.

Hidrogenul a fost introdus după amestecarea cu acid clorhidric gazos în vasul *4*.

A doua instalaţie, cu capacitatea considerabil mărită şi cu un reactor metalic (OL38), este prezentată în figura 2.

Acidul clorhidric gazos trece prin vasul separator de picături *1*, apoi prin vasele de uscare cu H_2SO_4 concentrat *2*, prin tubul cu $CaCl_2$ *3* şi intră în reactorul *4*, unde reacţionează cu siliciul măcinat. Controlul şi reglarea temperaturii se realizează în mod, similar, ca şi în cazul reactorului din cuarţ. Alimentarea reactorului cu siliciu se realizează continuu din buncărul *5*, cu ajutorul melcului *6*.

Evacuarea reziduului din reactor se face printr-un preaplin în buncărul *6'*.

Produsele de reacţie, după ce părăsesc reactorul, trec printr-un ciclonul de desprăfuire *7* şi filtrul *8*, prevăzut cu vată de sticlă, apoi sînt răcite în trei trepte. Prima treaptă este condensatorul *9*, cu serpentine metalice răcit cu apă, a doua treaptă de răcire constă în condensatorul metalic cu serpentină *10* şi vasul colector *11*, răcit la circa —12°C. A treia treaptă de răcire constă din vasele de sticlă cu serpentină interioară *12*, răcite cu amestec de acetonă şi bioxid de carbon solid. Gazele necondensate părăsesc instalaţia prin vasul de sticlă *13* cu clorură de calciu granulată.

Hidrogenul uscat intră în circuit prin manostatul *14* şi vasul de uscare *15*. Inainte de punerea în funcţiune a reactorului, instalaţia se purjează cu azot,

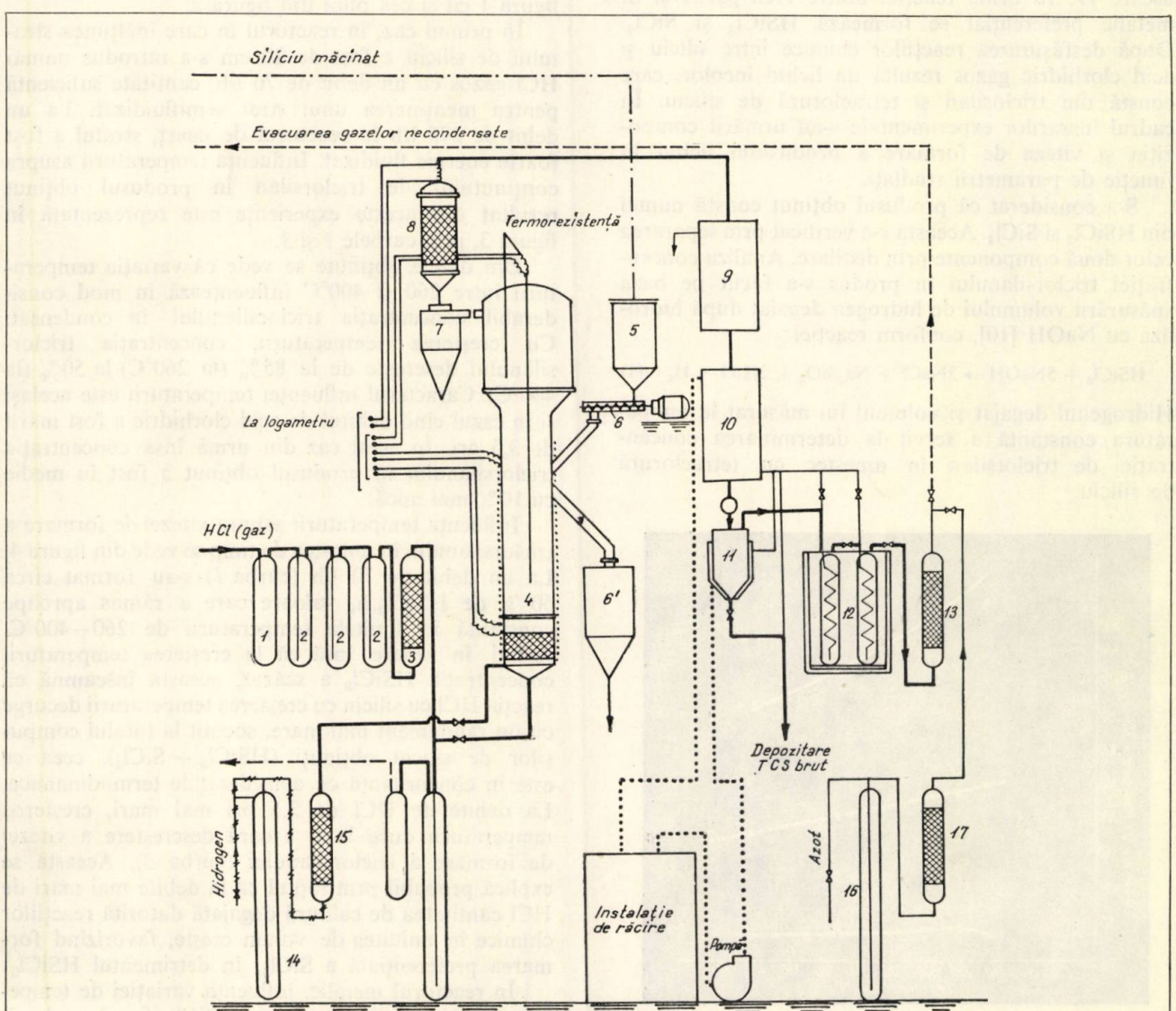


Fig. 2. Instalaţia de sinteză a triclorsilanului cu reactor metalic.

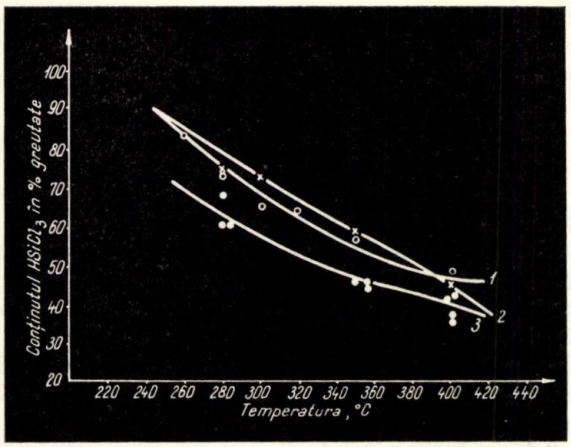


Fig. 3. Influența temperaturii asupra conținutului $HSiCl_3$ în condensat:

1 — reactor de cuarț, debit HCl 70 l/h; *2* — reactor de metal $P_{H_2}/P_{HCl} = 1/5$, debit total 540 l/h; *3* — reactor de cuarț, debit HCl 275 l/h.

care trece în prealabil prin manostatul *16* și vasul de uscare *17*. În urma reacției dintre HCl gazos și Si metalic preferențial se formează $HSiCl_3$ și $SiCl_4$. După desfășurarea reacțiilor chimice între siliciu și acid clorhidric gazos rezultă un lichid incolor, care constă din triclosilan și tetraclorură de siliciu. În cadrul lucrărilor experimentale s-au urmărit compoziția și viteza de formare a produsului lichid în funcție de parametrii studiați.

S-a considerat că produsul obținut constă numai din $HSiCl_3$ și $SiCl_4$. Aceasta s-a verificat prin separarea celor două componente prin distilare. Analiza concentrației triclorsilanului în produs s-a făcut pe baza măsurării volumului de hidrogen degajat după hidroliza cu NaOH [10], conform reacției:

$$HSiCl_3 + 5NaOH \rightarrow 3NaCl + Na_2SiO_3 + 2H_2O + H_2 \quad (1)$$

Hidrogenul degajat și volumul lui măsurat la temperatura constantă a servit la determinarea concentrației de triclorsilan în amestec cu tetraclorură de siliciu.

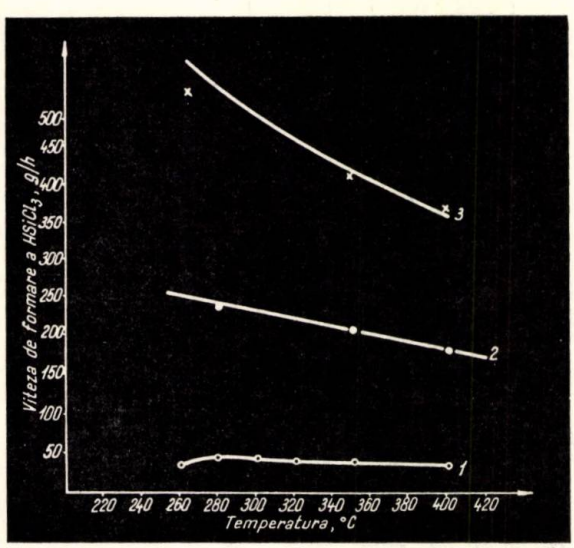


Fig. 4. Influența temperaturii și a debitului gazelor de reacție asupra productivității $HSiCl_3$:

1 — reactor de cuarț, debit HCl 70 l/h; *2* — reactor de metal $P_{H_2}/P_{HCl} = 1/5$, debit total 540 l/h; *3* — reactor de cuarț, debit HCl 275 l/h.

Desigur că din punct de vedere termodinamic este verosimil ca rezultatul reacției între siliciu și acidul clorhidric gazos să fie nu numai $HSiCl_3$ și $SiCl_4$, ci și H_2SiCl_2, H_3SiCl, $SiCl_2$ sau SiH_4 formați după reacțiile [11]:

$$Si + 2HCl = SiCl_2 + H_2 \quad (2)$$

$$Si + 2HCl = H_2SiCl_2 \quad (3)$$

$$Si + HCl + H_2 = H_3SiCl \quad (4)$$

$$Si + 2H_2 = SiH_4 \quad (5)$$

Prezența unor asemenea compuși în faza lichidă obținută nu a fost practic sesizabilă. În faza gazoasă necondensată de asemenea nu s-a constatat prezența unor cantități apreciabile de compuși cu siliciu. Aceasta s-a verificat prin trecerea gazelor necondensate prin soluție de NaOH, în care toți acești compuși ar fi hidrolizat total.

a) *Influența temperaturii*

Influența variației de temperatură între 260 și 400°C s-a studiat folosind atît instalația de laborator din figura 1 cît și cea pilot din figura 2.

În primul caz, în reactorul în care înălțimea stratului de siliciu a fost de 20 cm s-a introdus numai HCl gazos cu un debit de 70 l/h, cantitate suficientă pentru menținerea unui strat semifluidizat. La un debit de 275 l/h în reactorul de cuarț, stratul a fost foarte energic fluidizat. Influența temperaturii asupra conținutului de triclorsilan în produsul obținut rezultat din aceste experiențe este reprezentată în figura 3, prin curbele *1* și *3*.

Din datele obținute se vede că variația temperaturii între 260 și 400°C influențează în mod considerabil concentrația triclorsilanului în condensat. Cu creșterea temperaturii, concentrația triclorsilanului descrește de la 85% (la 260°C) la 50% (la 400°C). Caracterul influenței temperaturii este același și în cazul cînd debitul de acid clorhidric a fost mărit de 3,5 ori. În acest caz din urmă însă concentrația triclorsilanului în produsul obținut a fost în medie cu 10% mai mică.

Influența temperaturii asupra vitezei de formare a triclorsilanului în unitatea de timp se vede din figura 4. La un debit de 70 l/h (curba *1*) s-au format circa 50 g de $HSiCl_3$/h, valoare care a rămas aproape constantă în limitele temperaturii de 260—400°C. Avînd în vedere însă că la creșterea temperaturii concentrația $HSiCl_3$ a scăzut, aceasta înseamnă că reacția HCl cu siliciu cu creșterea temperaturii decurge cu un randament mai mare, socotit la totalul compușilor de siliciu obținuți ($HSiCl_3 + SiCl_4$), ceea ce este în concordanță cu considerațiile termodinamice. La debite de HCl de 3,5 ori mai mari, creșterea temperaturii duce la o ușoară descreștere a vitezei de formare a triclorsilanului (curba *3*). Aceasta se explică probabil prin faptul că la debite mai mari de HCl cantitatea de caldură degajată datorită reacțiilor chimice în unitatea de volum crește, favorizînd formarea preferențială a $SiCl_4$, în detrimentul $HSiCl_3$.

În reactorul metalic, influența variației de temperatură asupra concentrației de $HSiCl_3$ (fig. 3, curba *2*) are același caracter ca și în cazul reactorului de cuarț. În acest caz însă la HCl s-a adăugat 20% hidrogen; înălțimea stratului a fost de 70 cm, iar debitul total

al gazelor 540 l/h. Datorită acestor diferenţe este greu să se facă comparaţii cantitative între cele două cazuri de aparatură folosită.

În cazul utilizării reactorului metalic în scopul stabilirii influenţei temperaturii asupra vitezei de formare a triclorsilanului, se poate remarca, din figura 4 — curba *2*, că la creşterea temperaturii aceasta descreşte şi mai mult decît în cazul curbei *3*.

b) Influenţa debitului de gaze (HCl, HCl + H_2)

Debitul de gaze reactante, aşa cum s-a arătat, a fost de 70, 275 şi 540 l/h. Aceasta se poate interpreta, pe de o parte, ca influenţă a timpului de contact, iar pe de altă parte ca influenţă a cantităţii de HCl introdus în reactorul de siliciu asupra compoziţiei produsului obţinut şi asupra vitezei de formare a triclorsilanului.

După cum se vede din figura 3, în cazul reactorului de cuarţ, în două serii de experienţe diferite, debitul a fost de 70, respectiv 240 l/h. Se vede că în ultimul caz concentraţia în triclorsilan a produsului obţinut a scăzut cu circa 10%, însă, după cum se vede din figura 4, viteza de formare a produsului a crescut de circa 5 ori.

Din compararea datelor termodinamice referitoare la compoziţia fazei gazoase în sistemul de HCl, H_2 şi Si cu datele experimentale care nu se referă la o stare de echilibru, se poate conchide că reacţiile după care se formează clorsilanii ajung la starea de echilibru cu atît mai încet cu cît se află mai mult hidrogen în molecula lor. Într-adevăr, după datele termodinamice, la echilibru, cel puţin 45% din faza gazoasă ar trebui să constea din monoclorsilan H_3SiCl, însă aceasta practic nu se observă.

În cazul reactorului metalic, debitul de 540 l/h a fost stabilit pentru asigurarea unei fluidizări normale. Datorită faptului că dimensiunile reactorului au fost mai mari, de asemenea şi debitul de acid clorhidric gazos a fost mai mare, de circa 8, respectiv 2 ori, faţă de reactorul de cuarţ. Era de aşteptat ca productivitatea orară să crească considerabil. De altfel, debitul optim al gazelor de reacţie se determină, de la caz la caz, în funcţie de tipul şi dimensiunile reactoarelor folosite.

c) Influenţa adaosului de hidrogen

Influenţa adaosului de hidrogen asupra compoziţiei şi vitezei de formare a triclorsilanului s-a studiat între limitele 0,07—1 ale raportului presiunilor parţiale hidrogen-acid clorhidric (p_{H_2}/p_{HCl}). Experienţele au fost efectuate numai cu reactorul metalic (fig. 2). Din datele experimentale prezentate în figura 6 se vede că influenţa adaosului de hidrogen, reprezentată prin curba *1*, are două domenii; pînă la un raport de $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}} = 0{,}28$, creşterea concentraţiei de hidrogen favorizează o creştere rapidă a concentraţiei de triclorsilan în condensat. Acest domeniu coincide cu formarea foarte rapidă, adică cu creşterea bruscă a productivităţii în triclorsilan. Creşterea mai departe a concentraţiei de hidrogen în acid clorhidric duce la o creştere mai mică a conţinutului în triclorsilan. În acest domeniu al concentraţiei de hidrogen, productivitatea în triclorsilan pur însă descreşte (curba *2*).

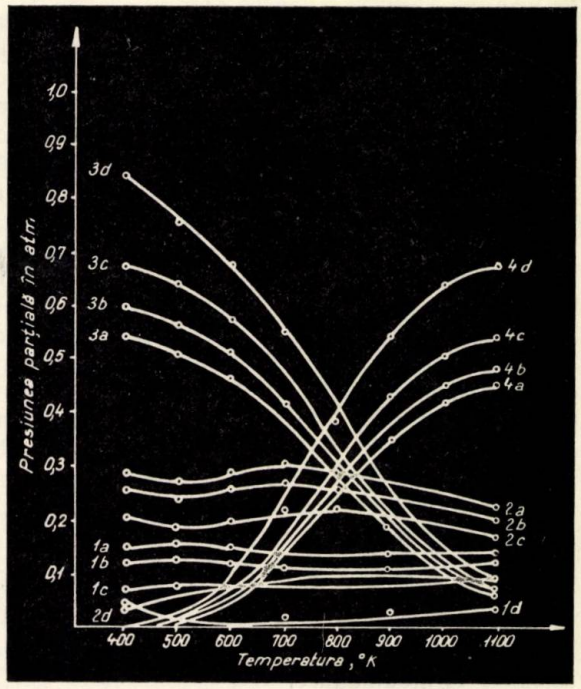


Fig. 5. Presiunea parţială la echilibru a gazelor, în funcţie de temperatură:

1 — P_{SiCl_4}; *2* — P_{HSiCl_3}; *3* — P_{H_3SiCl}; *4* — P_{H_2} *a*; *b*; *c*; *d* — raportul presiunilor parţiale $P^{\circ}_{H_2}/P^{\circ}_{HCl}$ egale cu 0,0; 0,086; 0,25 şi 1,0.

Din datele experimentale deci reiese că în privinţa adaosului de hidrogen există o valoare optimă exprimată în $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}} = 0{,}28$.

O asemenea variaţie a conţinutului de triclorsilan în condensat şi a productivităţii orare funcţie de adaosul de hidrogen se explică prin aceea că la un exces mare de hidrogen este favorizată formarea silanilor superiori necondensabili. Scăderea productivităţii orare se explică prin faptul că în faza gazoasă este prezent tot mai puţin acid clorhidric gazos, care este compusul de bază al formării clorsilanilor.

Tabela 1

CONŢINUTUL DE $HSiCl_3$ (%MOL) RAPORTAT LA $HSiCl_3+SiCl_4$, ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI RAPORTUL $p^{\circ}_{H_2}/p^{\circ}_{HCl}$

$p^{\circ}_{H_2}$ / p°_{HCl}	Temperatura, °K							
	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100
7,700	100 *	100	100	100	100	93,1	91,2	87,8
6,400	100 *	100	100	100	100	93,6	89,4	87,0
5,500	100 *	100	100	100	95,7	91,9	88,5	85,6
2,700	100	95,2	94,9	93,0	90,2	86,4	83,0	80,3
1,800	94,6	91,2	90,4	89,4	85,6	83,1	79,9	77,3
1,000	86,2	82,0	83,1	83,6	81,8	78,9	75,9	73,4
0,500	77,3	73,9	76,2	78,0	77,0	74,5	71,8	69,1
0,250	72,3	69,1	71,2	74,2	73,6	71,3	68,4	65,8
0,170	70,4	67,2	70,2	72,7	72,0	69,9	67,2	64,5
0,086	68,4	65,3	68,4	61,2	70,5	68,3	65,5	62,8
0,000	65,9	62,9	66,1	68,9	68,4	66,3	63,6	60,9

* Valori calculate, luînd în considerare presiunile parţiale respective cu mai mult de 4 zecimale.

Datele experimentale obținute privind influența temperaturii și a adaosului de hidrogen asupra conținutului de triclorsilan în condensat pot fi comparate cu unele date obținute pe bază de calcule termodinamice [11]. Rezultatele unor asemenea calcule sînt prezentate în tabela 1. Din aceste date calculate reiese că mărirea presiunii parțiale a hidrogenului duce la creșterea concentrației de triclorsilan socotit în amestec de triclorsilan + tetraclorură de siliciu. Aceasta coincide de fapt și cu constatările experimentale. Datele din tabela 1 privind influența temperaturii confirmă de asemenea datele experimentale; în mod preponderent, cu creșterea temperaturii descrește conținutul de triclorsilan în amestec. La compararea datelor cantitative și calitative obținute experimental și din calculele termodinamice trebuie avut în vedere faptul că datele teoretice se referă la starea de echilibru, iar cele experimentale nu au atins această stare.

Totuși, dacă se compară datele la 600°K din tabela 1 și acelea din figura 6 — curba *1* (temperatura 280°C), se poate constata că practic s-a obținut cu circa 15% mai mult triclorsilan decît ar fi fost de așteptat după calculele termodinamice.

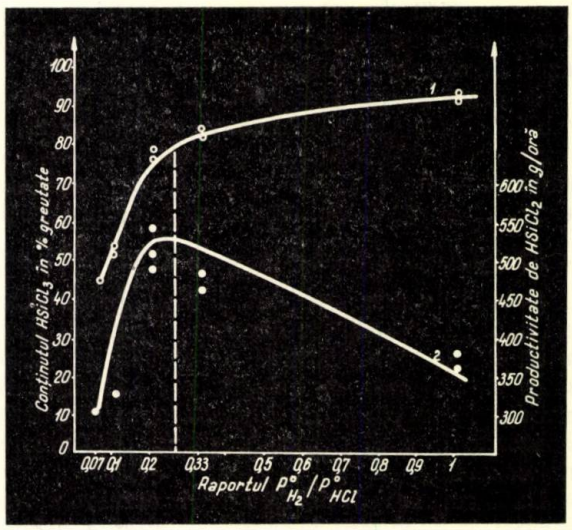


Fig. 6. Influența raportului $P^\circ_{H_2}/P^\circ_{HCl}$ asupra conținutului de $HSiCl_3$ în condensat și asupra productivității $HSiCl_3$:

1 — conținutul de $HSiCl_3$ în condensat; folosit reactor metalic, debit total de 500 l/h; *2* — productivitatea în $HSiCl_3$ 100%.

Concluzii

1. S-au studiat condițiile de sinteză a triclorsilanului din acid clorhidric gazos și siliciu, în funcție de temperatură, adaos de hidrogen și debitul de gaze reactante.

2. În acest scop s-a folosit un reactor de cuarț cu un diametru de 50 mm și unul metalic cu un diametru de 80 mm, care au funcționat pe principiul patului fluidizat.

3. S-a constatat că la creșterea temperaturii de la 260 la 400°C conținutul în $HSiCl_3$ al produsului scade în medie cu 30%.

4. Cu creșterea adaosului de hidrogen în acidul clorhidric gazos, conținutul în $HSiCl_3$ crește continuu. Productivitatea orară în triclorsilan funcție de adaosul de H_2 descrește după un maxim care se situează la un raport de $p^\circ_{H_2}/p^\circ_{HCl} = 0{,}28$.

5. S-a constatat că debitul gazelor de reacție influențează în mod hotărîtor, ducînd la o creștere însemnată a productivității orare a triclorsilanului, însă conținutul lui în acest caz descrește lent.

6. S-au interpretat datele experimentale luînd în considerare aspectele termodinamice ale reacțiilor studiate. În general s-a constatat o coincidență satisfăcătoare între datele experimentale și cele teoretice.

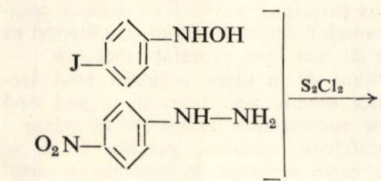
Bibliografie

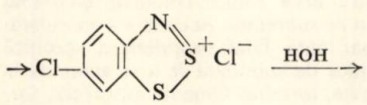
1. Booth, H. S. și Stillwell, W. D. În: J. Am. Chem. Soc. **56**, 1934, p. 1 529.
2. Warren, A. N. În: Chem. Eng. News, **60**, 1889, p. 158.
3. Gattermann, L. În: Ber. **22**, 1889, p. 186.
4. Andrianov, K. A., Golubțov, S. A. și Trofimova, I. V. În: J. Prikl. Himii, nr. 7, 1959, p. 1 620.
5. Shiihara, J. și Iyoda, Jun. În: Bull. Chem. Soc. Jap. nr. 7, 1959, p. 1 720.
6. *** Brevet francez 1239350, 1959.
7. Nicolau, F., Mozes, Gh. și Grigorovici, E. În: Rev. Chim. nr. 8, 1960, p. 468.
8. *** Brevet francez 554836, 1957.
9. *** Brevet francez 1253611, 1961.
10. *** Brevet francez 1309829, 1962.
11. Niederkorn, I. și Wohl, A. În: Rev. Chim. nr. 5, 1963, p. 302.
12. Niederkorn, I. și Wohl, A. În: Revue Roumaine de Chimie **11**, nr. 1, 1966, p. 85–101.

SCURTE COMUNICARI

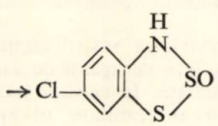
N. Arsenescu: **Acţiunea monoclorurii de sulf asupra *p*-nitrofenilhidrazinei, *p*-iod-N-fenilhidroxilaminei şi a unor nitrozoderivaţi aromatici**

În continuarea unor lucrări privind obţinerea sărurilor de ariltiazationiu [1—3], în această lucrare se studiază reacţia monoclorurii de sulf cu *p*-nitrofenilhidrazina, *p*-iod-*N*-fenilhidroxilamina, precum şi cu unii nitrozoderivaţi aromatici substituiţi în poziţia para cu: clor, brom, iod sau nitro în vederea obţinerii sărurilor de ariltiazationiu corespunzătoare care nu pot fi obţinute prin reacţia Herz





I

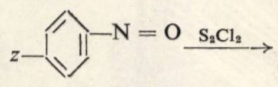


II

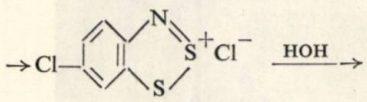
Se constată că atît *p*-nitrofenilhidrazina cît şi *p*-iod-N-fenilhidroxilamina reacţionează cu monoclorura de sulf formînd acelaşi compus, şi anume clorura de 6-clor-1,3,2,-benztiazationiu (I). Cu alte cuvinte, o dată cu ciclizarea are loc şi o clorurare nucleară în poziţia 6, cu expulzarea substituentului existent în poziţia para (iodul respectiv gruparea nitro) şi înlocuirea lui cu un atom de clor.

Acest lucru a fost dovedit prin hidroliza clorurii de 6-clor-1,3,2-benztiazationiu rezultată din reacţie, la 6-clor-1,2,3-benzditiazol-2-oxidul (II), care, prin tratare cu hidroxid de sodiu monocloracetat de sodiu şi apoi acidulare la 60°C cu acid clorhidric concentrat, se transformă în 7-clor-3-ceto-2,3-dihidrobenz-1,4-tiazina (III), substanţă care nu a dat depresiune a punctului mixt de topire cu acelaşi compus preparat pe altă cale.

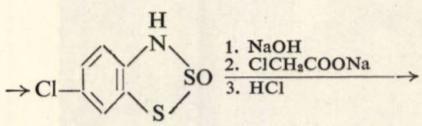
În cazul nitrozobenzenului substituit în poziţia para cu una din grupările: clor, rom, iod sau nitro se constată o comportare analogă, din reacţie rezultînd acelaşi compus I, respectiv II şi III:



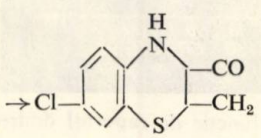
z = Cl, Br, J, NO_2



I



II



III

Dovada constituţiei acestui compus s-a făcut prin efectuarea aceleiaşi succesiuni de reacţii cu formarea finală a compusului III, care a fost descris.

Autorul a încercat de asemenea să prepare sarea de ariltiazationiu corespunzătoare prin acţiunea monoclorurii de sulf asupra *m*-nitronitrozobenzenului, însă nu a reuşit să izoleze din amestecul de reacţie compusul aşteptat.

Nereuşita reacţiei pe *m*-nitronitrozobenzen confirmă observaţiile noastre anterioare făcute pe amine aromatice [4], după care, atunci cînd în poziţia meta faţă de gruparea aminică se găsesc grupe atrăgătoare de electroni — în cazul nostru gruparea nitro-, reacţia cu monoclorura de sulf nu mai are loc, ceea ce constituie o nouă limitare a acestei metode.

Partea experimentală

Substanţele utilizate în aceste lucrări au fost fie de provenienţă comercială (*p*-nitrofenilhidrazina produs «Chinoin»), fie au fost sintetizate după metodele descrise în literatură, ca: *p*-clor-nitrozobenzenul [5], *p*-bromnitrozobenzenul [6], *p*-nitronitrozobenzenul şi *m*-nitronitrozobenzenul[7].

Constantele fizice obţinute de autor sînt ceva mai mari decît cele indicate în literatura de specialitate, datorită probabil unui grad mai înalt de puritate.

P-iod-N-fenilhidroxilamina nu a putut fi preparată după indicaţiile din literatură [10]. Ea a fost preparată astfel: într-un balon de 1,5 l, prevăzut cu trei gîturi-agitator şi refrigerent ascendent, se introduc 400 cm³ alcool etilic, 50 g *p*-iod-nitrobenzen, 7 g clorură de amoniu, 125 cm³ apă, se agită viguros şi se încălzeşte pe sită.

Cînd lichidul refluxează încet se introduc în mici porţiuni 40 g zinc pulvis, astfel ca reacţia să decurgă lent. Se continuă încălzirea aproximativ 20 min, se filtrează fierbinte şi se spală precipitatul din pîlnie cu 100 cm³ alcool etilic fierbinte. Se diluează cu apă multă şi se filtrează. Precipită *p*-iod-N-fenilhidroxilamina, p. t. = 220°C (din alcool), care se prelucrează în continuare astfel: 50 g *p*-iod-N-fenilhidroxilamină, produs umed, se mojarează cu puţină apă pînă se obţine o masă omogenă, care se adaugă în 500 cm³ apă plus 90 g clorură ferică la temperatura camerei (se spală bine vasul cu soluţie de clorură ferică pentru a antrena toată substanţa). Conţinutul se agită viguros timp de o oră la temperatura camerei, după care se filtrează. Se obţine un precipitat de culoare verde, care după antrenare cu vapori de apă dă 15 g *p*-iod-nitrozobenzen de culoare verde-deschis p.t. = 104—105°C (acetonă).

Reacţia cu monoclorură de sulf. În toate cazurile citate, reacţia a fost efectuată în felul următor: într-un balon de 250 cm³ prevăzut cu refrigerent ascendent şi tub de clorură de calciu, se introduc 30 cm³ monoclorură de sulf, peste care se adaugă în mici porţiuni 10 g *p*-nitro-fenilhidrazină (A), *p*-clor-nitrozobenzen (B), *p*-bromnitrozobenzen (C), *p*-iod-nitrozobenzen (D). Soluţia devine verde în cazul nitrozoderivaţilor, iar în cazul substanţei A se formează o suspensie. Se începe încălzirea pe baie de apă treptat şi se menţine la 60°C, pînă ce degajarea masivă de acid clorhidric scade (16 ore pentru A şi B, 7 ore pentru C şi D). După răcire se adaugă 100 cm³ benzen anhidru sau benzină de extracţie şi se filtrează pe Büchner. Se spală apoi cu benzen anhidru (benzină extracţie) cît mai bine şi se usucă la temperatura camerei între hîrtie de filtru. Se obţin 7,5 g compus Herz pentru A, 9 g pentru B, 12 g pentru C şi 11 g pentru D produs brut de culoare închisă. Se hidrolizează apoi pe Büchner cu apă. Din filtrat precipită (II) sub formă de cristale violacee, p.t.= 106—107°C (descomp.). Randament 10—20%. Se menţionează că în cazul substanţei A randamentul a fost numai de 6%.

Dintr-un gram II se obţine, după prelucrare obişnuită [8,9], 0,7—0,8 g 7-clor-3-ceto-2,3-dihidrobenz-1,4-tiazina, p.t.= = 206°C (benzen) (lit. 206°C[8]), substanţă care nu a dat depresiune a punctului mixt de topire cu acelaşi produs preparat prin alte metode. În cazul *p*-iod-N-fenilhidroxilaminei s-a lucrat în mod identic, numai că s-a folosit un amestec de 30 cm³ monoclorură de sulf şi 100 cm³ benzen anhidru. Reacţia începe după cîteva minute cu degajare masivă de acid clorhidric. Se obţin 11 g compus Herz din care precipită după hidroliză 4 g II, p.t.= 106—107°C.

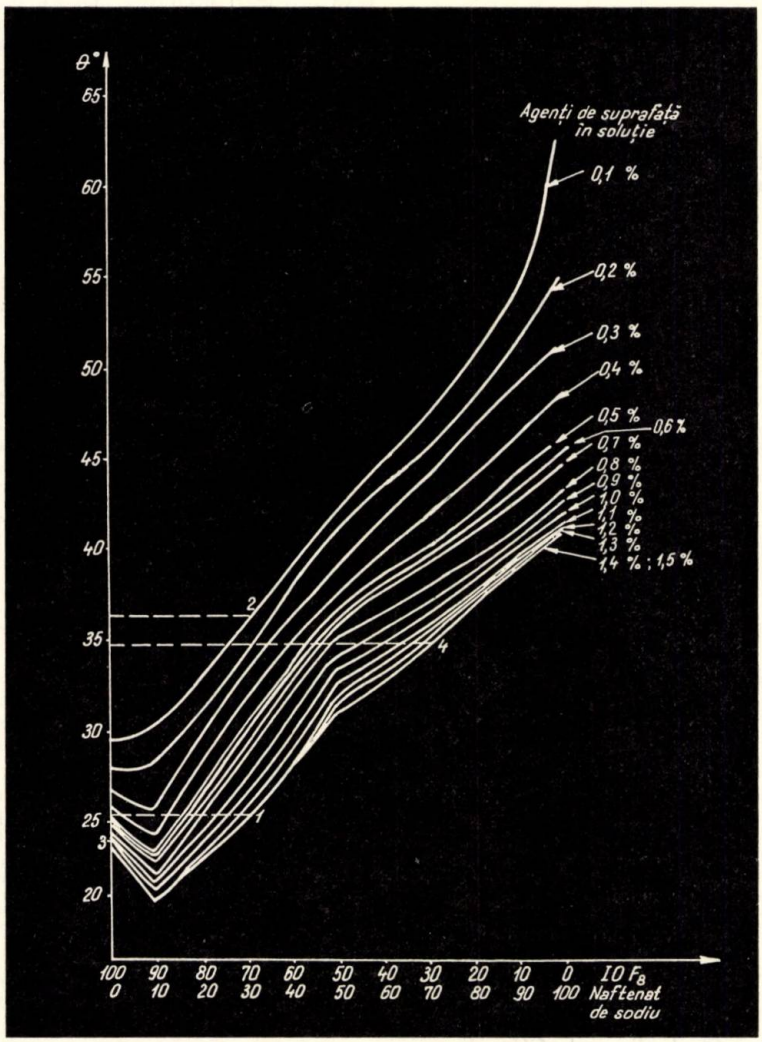


Fig. 1*a*. Variația unghiurilor de racordare θ în funcție de raportul dintre componenți și de concentrația lor în soluție.

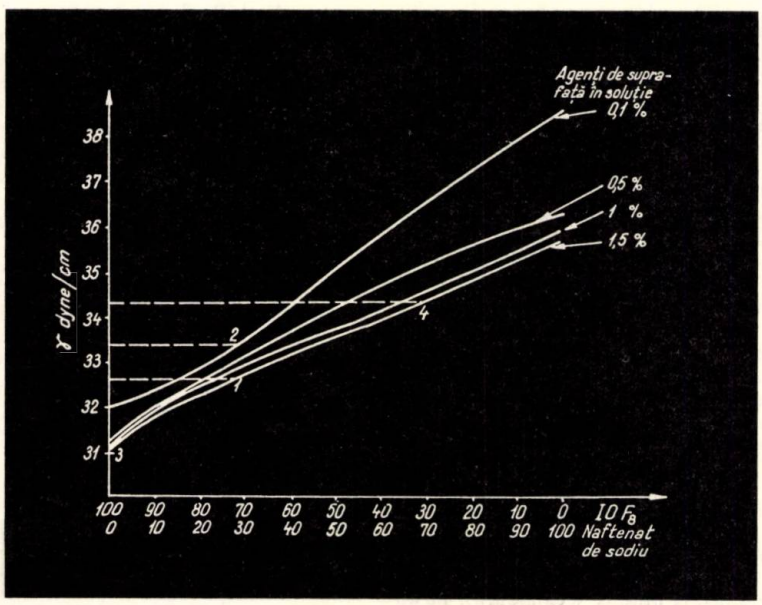


Fig. 1*b*. Variația tensiunilor superficiale în funcție de raportul dintre componenți și de concentrația lor în soluție.

1. Arsenescu, N. şi Maior, O. În: Rev. Chim., **17**, nr. 3, 1966, p. 172.
2. Arsenescu, N. şi Maior, O. În: Rev. Chim., **17**, nr. 8, 1966, p. 501.
3. Arsenescu, N. În: Revue Roumaine de Chimie, (sub tipar).
4. Maior, O. şi Arsenescu, N. În: Analele Univ. Bucureşti, seria Chimie, **14'** nr. 2, 1965, p. 27.
5. Ingold, C. K. În: J. Chem. Soc., 1924, p. 87.
6. Ingold, C. K. În: J. Chem. Soc., 1925, p. 513.
7. Bamberger, E. şi Hübner, R. În: Ber. **36**, 1903, p. 3 808.
8. Bezubeț, M. K. şi Maistenko, V. I În: J. Prikl. Him., **12**, 1939, p. 1 137.
9. Vasiliu, G., Maior,, O. şi Arsenescu, N. În: Analele Univ. Bucureşti, **XII** 1963, p. 47.
10. Bamberger, E. În: Ber. **28**, 1895, p. 245.

Institutul pedagogie—Pitești
Catedra de chimie generală

St. Anastasiu, Eugenia Jelescu, Rodica Stoica, Margareta Marşeu, Aurelia Ştefănescu:

Aspecte privind sinergismul agenților de suprafață în cazul udării suprafețelor metalice

Un caz frecvent în practica udării suprafețelor solide îl constituie folosirea soluțiilor coloidale apoase în operațiile de prelucrare a metalelor. Aceste sisteme coloidale conțin totdeauna amestecuri de agenți de suprafață şi de multe ori adaosuri de fază nepolară (uleiuri minerale). Unul dintre principalele criterii în alegerea componentelor constă în aceea ca sistemul să ude cît mai bine suprafața metalică.

Pornind de la ideea obținerii unui asemenea sistem, s-a căutat în primul rînd să se aprofundeze fenomenul de udare a suprafețelor metalice, precum şi să se stabilească criteriile de evaluare în cazul folosirii unor soluții coloidale conținînd agenți de suprafață. Aceasta s-a considerat necesar dată fiind proprietatea specifică agenților de suprafață de a se acumula la interfețe, formînd filme de adsorbție: formarea unui asemenea film pe suprafața solidă influențează puternic fenomenul de udare [1,2].

În general problema udării suprafețelor metalice cu soluții de agenți de suprafață este puțin studiată. În această lucrare se prezintă primele rezultate obținute în cazul folosirii unor amestecuri de agenți de suprafață anionici-neionici, deoarece avantajele acestui tip de amestecuri în alte domenii de utilizare sînt bine cunoscute. Ținînd seamă de fenomenele de adsorbție care au loc, relația care condiționează udarea în cazul lichidelor pure:

$$\gamma_L = \gamma_S - \gamma_{SL},$$

unde:

γ_L este tensiunea superficială a lichidului;

γ_S — tensiunea superficială a solidului;

γ_{SL} — tensiunea la interfața solid-lichid,

nu poate fi aplicată ca atare în cazul soluțiilor de agenți de suprafață, deoarece, datorită formării filmului de adsorbție, scade concentrația agenților de suprafață în faza lichidă şi ca urmare se modifică şi valorile tensiunii superficiale γ_L. Pentru aceeaşi suprafață solidă, această modificare este funcție directă de natura filmului

de adsorbție, care, la rîndul său, este funcție de natura agenților de suprafață folosiți. De aceea s-a renunțat la exprimarea udării prin coeficientul de etalare[3] (E) $E = \gamma_L (\cos\theta - 1)$ și s-a apreciat udarea prin valorile unghiului de racordare θ. Paralel s-au determinat și tensiunile superficiale ale soluțiilor de agenți de suprafață folosite.

Ca agenți de suprafață s-au folosit: izooctilfenol polietoxilat (agent neionic) și naftenat de sodiu (agent anionic). Caracteristicile lor sînt arătate în tabela 1.

Ca suprafață metalică s-a folosit o placă de oțel-crom pentru rulmenți (STAS 1456-54), avînd rugozitatea de 0,8 μ (Cl 7 c), determinată cu aparatul Talysurf (model 3).

Determinarea unghiurilor de racordare s-a efectuat prin metoda picăturii[4], respectiv valoarea unghiului θ s-a calculat din raza și înălțimea proiecției unei picături de soluție pe suprafața solidă. Măsurătorile s-au efectuat la 30 s de la contactarea picăturii cu suprafața metalică. Tensiunile superficiale ale soluțiilor s-au determinat cu tensiometrul Le Comte de Nouy. Toate determinările s-au efectuat la $20 \pm 2°C$. Rezultatele obținute s-au exprimat grafic, reprezentîndu-se valoarea unghiurilor de racordare (fig. 1 *a*) și a tensiunilor superficiale (fig. 1 *b*) în funcție de proporția dintre cei doi agenți de suprafață, concentrația lor în soluție variind de la 0,1 la 1,5%.

Din diagramele prezentate în figura 1 se constată următoarele:

— În ceea ce privește puterea de udare (fig. 1 *a*) a componentelor individuale, izooctilfenolul polietoxilat este mult superior naftenatului de sodiu; acțiunea de udare a celor două componente individuale începe la concentrații diferite, ceea ce este în concordanță cu concentrațiile critice micelare diferite care le caracterizează.

— Se remarcă un sinergism net în udare pentru proporția de 90% izooctilfenol polietoxilat și 10% naftenat, sinergism care nu apare pe curbele reprezentînd tensiunile superficiale (fig. 1 *b*). Se observă de asemenea că, în domeniul unghiurilor de racordare relativ mici, variațiile de tensiuni superficiale nu sînt suficient de sensibile pentru a oglindi fidel variațiile în udare. Astfel aceeași descreștere cu 10° a unghiului de racordare se obține atît în cazul punctelor 1 și 2 (fig. 1 *a*), ale căror tensiuni suferficiale diferă cu 0,5 dyne/cm (fig. 1 *b*), cît și în cazul punctelor 3 și 4, ale căror tensiuni superficiale diferă cu 3,2 dyne/cm. Totodată valoarea de 31,9 dyne/cm corespunzătoare amestecului sinergetic la concentrația de 1,5%, pentru care unghiul de racordare este 18°, coincide practic cu valoarea de 32 dyne/cm a tensiunii superficiale în cazul soluției agentului neionic singur la concentrația de 0,1%, pentru care unghiul de racordare este 28°.

Concluzii

1. Pentru studierea comportării soluțiilor agenților de suprafață în cazul udării suprafețelor metalice, tensiunile superficiale sînt numai indicative, ceea ce impune studierea variației unghiurilor de racordare. Aceasta s-a dovedit experimental mai ales prin faptul că sinergismul pentru amestecuri de 90% izooctilfenol polietoxilat și 10% naftenat apare net prin determinarea unghiurilor de racordare, dar nu este pus în evidență de valorile tensiunilor superficiale.

2. Ca și în alte domenii de folosire s-a constatat că și în cazul udării suprafețelor metalice cu amestecuri de agenți de suprafață pot apărea fenomene de sinergism. Explicația acestui fapt rezidă în modificarea, favorabilă la proporțiile de agenți de suprafață corespunzătoare sinergismului a naturii filmului de adsorbție mixt care se formează la interfața solid-soluție.

Tabela 1

CARACTERISTICILE AGENȚILOR DE SUPRAFAȚĂ FOLOSIȚI

I. *Izooctilfenol polietoxilat*	
Grad mediu de etoxilare	8
Indice OH, mg KOH/g	103
Conținut în polietilenglicoli, %	4,3
Punct de tulburare (sol. 1% în apă), °C	32—34
II. *Naftenat de sodiu*	
a) Caracteristici ale acizilor naftenici folosiți la obținerea naftenatului	
Indice aciditate, mg KOH/g	126
Indice de saponificare, mg KOH/g	128
Nesaponificabile, %	< 1
b) Alcalinitatea liberă a săpunului naftenic	0,06% NaOH

1. Sasaki, T., Kumanomido, H. și Tsunoda, T. Second International Congress of Surface Activity, London, III, 1957, p. 153.
2. Fox, H. W., Hare, E. F. și Zisman, W. A. În: J. Phys. Chem. 59, 1955, p. 1 097.
3. Osipow, L. I. Surface Chemistry, New York, 1963, p. 240, 255.
4. Putilova, I. N. Lucrări practice de chimie coloidală, Editura tehnică, 1954, p. 117.

Z. Szentmihalyi: **Determinarea rapidă a substanțelor solubile din oxidul roșu de fier rezultat din nămolul roșu de la fabricarea aluminei**

O problemă importantă în fabricarea oxidului roșu de fier din nămolul roșu de la fabricarea aluminei o constituie îndepărtarea sărurilor solubile ca SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^-, prin spălare cu apă.

Determinarea conținutului de substanțe solubile conform metodei din STAS necesită un timp destul de îndelungat (5—6 ore) și un personal calificat.

Pentru accelerarea posibilității unui control rapid al spălării, s-a impus elaborarea unei noi metode de control interfazic al conținutului de substanțe solubile. Metoda elaborată de noi permite determinarea orientativă a conținutului de substanțe solubile în circa 5 min, chiar de către operator.

Reactivii necesari sînt:

1. Soluție de $Pb(CH_3—COO)_2.3H_2O$	74,03 g/l
2. Soluție de KJ	16,59 g/l

Modul de lucru

Se filtrează o cantitate de circa 30 ml din probă care se răcesc la 20°C. La 25 ml filtrat introdus într-un flacon Erlenmayer se adaugă 0,5 ml soluție de acetat de plumb; după cîteva secunde apare un precipitat alb. În acest precipitat se introduce o singură picătură de soluție de iodură de potasiu; apariția imediată a unei colorații galbene dovedește existența unui exces de acetat de plumb, ceea ce înseamnă că substanțele solubile nu au consumat cei 0,5 ml acetat de plumb introdus (colorația dispare în cîteva secunde). Dacă nu apare colorația galbenă, se mai adaugă încă 0,5 ml soluție de acetat de plumb precum și o picătură de iodură de potasiu. Dacă nici în acest caz nu apare colorația galbenă, atunci se mai continuă să se adauge 1 ml acetat de plumb și încă o picătură de soluție de iodură de potasiu. Neapariția petei galbene indică existența unei cantități mari de săruri solubile în proba de determinat.

Pentru comparare, la aceleași probe s-au efectuat determinări și cu metoda indicată de STAS (galben de crom). Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Consumul acetatului de plumb, ml	Metoda STAS, %
0,5	0,4
1	0,9—1,1
2	peste 2

Deoarece oxidul roșu fabricat în secție, după prevederile N.I., trebuie să conțină maximum 0,5% substanțe solubile, înseamnă că la încercări trebuie să se consume 0,5 ml acetat de plumb (corespunzător unui conținut de substanțe solubile 0,4%).

Concluzii

Metoda semicantitativă elaborată permite stabilirea faptului dacă spălarea pigmentului este corespunzătoare, adică dacă conținutul de substanțe solubile în pigment este pînă la limita permisă de 0,5%. Timpul de determinare se reduce de la 5—6 ore pînă la circa 5 min. Metoda este sensibilă și foarte rapidă.

Această metodă este aplicată de 4 luni, cu rezultate foarte bune la uzina de vopsele «Transilvania» din Oradea.

Athena Turuta și Maria Pal: **Metodă complexonometrică de determinare a peroxizilor în stiren**

Datorită influenței pe care o are prezența peroxizilor în stiren asupra procesului de polimerizare, se impune controlul permanent al acestora în materia primă de fabricare a polistirenului.

Principiul metodei, indicat de H. Gibello [1], constă în reducerea peroxizilor cu Fe^{2+} și titrarea Fe^{3+} rezultat cu o soluție de clorură titanoasă.

Această metodă este greoaie prin faptul că soluția de clorură titanoasă cu care trebuie să se lucreze se oxidează foarte ușor în aer, trecînd în clorură titanică, din care cauză este necesară o instalație specială de păstrare a soluției sub atmosferă inertă de hidrogen sau azot. În afară de aceasta, fiecare determinare necesită o anumită cantitate de zăpadă carbonică pentru păstrarea unei atmosfere inerte în paharul de titrare, ceea ce presupune și un consum mare de CO_2.

Datorită inconvenientelor acestei metode, s-a înlocuit titrarea cu clorură titanoasă a Fe^{3+} prin titrare complexonometrică cu complexon III, în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator.

Principiul metodei constă în faptul că ionul feric formează cu acidul sulfosalicilic un complex colorat roșu, care se titrează cu complexon III pînă la virajul de la roșu la galben (culoarea complexonatului feric).

Reactivi

— Complexon III, soluție 0,1 m.

— Sulfat feroamoniacal, soluție 0,1 *n*. Într-un pahar Berzelius de 400 ml se introduc 39,3 g sulfat feroamoniacal cristalizat, cîntărit la balanța tehnică. În circa 250 ml apă distilată, aflată într-un flacon de 500 ml, se adaugă cu grijă 50 ml acid sulfuric concentrat și se răcește. Această soluție diluată de acid sulfuric se adaugă la sarea din pahar și se amestecă pînă la dizolvarea acesteia. Soluția se transvazează apoi cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă distilată.

— Acid sulfosalicilic, soluție 30%.

— Metanol, p.a.

— Peroxid de benzoil p.a. în prealabil uscat la vid.

— Stiren p.a.

Partea experimentală

Pentru verificarea metodei s-au preparat soluții de diferite concentrații de peroxid de benzoil în acid acetic glacial. Din aceste soluții s-au măsurat cîte 5 ml cu ajutorul unei pipete cotate, într-un flacon conic cu gît larg de 500 ml. La soluția de peroxid s-au adăugat 100 ml metanol, 10 ml sulfat feroamoniacal și 25 ml stiren. S-a agitat, s-a acoperit cu o sticlă de ceas și s-a lăsat în repaus timp de 2 ore. S-a titrat apoi Fe^{3+} rezultat în urma reacției cu o soluție de complexon III în prezență de acid sulfosalicilic.

Tabela 1

EXACTITATEA METODEI COMPLEXONOMETRICE DE DOZARE A PEROXIZILOR ÎN STIREN

Nr. crt.	Peroxizi prezenți, mg	Peroxizi găsiți, mg	Diferența, mg
1	4,372	4,363	—0,009
2	4,372	4,484	+0,112
3	4,372	4,363	—0,009
4	4,355	4,242	—0,113
5	4,355	4,363	+0,008
6	4,355	4,242	—0,113
7	4,171	4,363	+0,192
8	4,656	4,605	—0,051
9	4,365	4,363	—0,002
10	4,462	4,363	—0,099
11	4,413	4,484	+0,071
12	4,365	4,174	—0,191
13	0,900	0,885	—0,015
14	0,900	0,909	+0,009
15	0,900	0,860	—0,040
16	0,900	0,921	+0,021
17	0,900	0,860	—0,040

Un viraj foarte bun s-a obținut dacă în probă, înainte de titrare, s-au adăugat 50—70 ml apă distilată. *p*H-ul soluției trebuie să fie $\simeq 2$.

În prealabil s-a determinat Fe^{3+} existent în soluție de sulfat feroamoniacal. Pentru aceasta s-au pipetat într-un flacon de titrare 10 ml sulfat feroamoniacal și circa 50—70 ml apă distilată. S-a titrat cu complexon III 0,1 *m*, pînă la virajul de la roșu la galben.

Conținutul de peroxizi în stiren, exprimat în peroxid de benzoil, s-a calculat după formula:

$$\% \text{ peroxid} = \frac{(N \cdot n) \cdot f \cdot 0{,}0121}{25 \cdot 0{,}9} \cdot 100,$$

în care:

N este numărul de ml soluție de complexon III ce au titrat proba de analizat;

n — numărul de ml soluție de complexon III ce au titrat proba-martor;

f — factorul soluției de complexon III 0,1 *m*;

0,0121 grame peroxid de benzoil corespunzătoare la 1 ml complexon III 0,1 *m*;

0,9 — greutatea specifică a stirenului, g/ml.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 1. Din datele tabelei 1 se constată că metoda se încadrează în limitele erorilor admise, erorile absolute fiind cuprinse între +0,19 și —0,002 mg.

Concluzii

1. Metoda prezentată permite dozarea peroxizilor în stiren, înlăturînd inconvenientele utilizării metodei cu clorură titanoasă.

2. Metoda se încadrează în limitele erorilor admise în analize chimice, erorile fiind cuprinse între +0,19 și —0,002 mg.

3. Metoda este sensibilă pentru cantități de 0,1 mg peroxizi în proba de analizat.

4. Față de metoda cu clorură titanoasă, metoda complexonometrică este mai comodă din punctul de vedere al reactivului întrebuințat și mai avantajoasă din punct de vedere economic, prin eliminarea din analiză a utilizării bioxidului de carbon și a azotului sau a hidrogenului.

1. Gibello, H. Le styrène et ses polymères Paris 1956, p. 12.
2. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. București, 1962, p. 487.

T. Ionescu și Gh. Popescu: **Contribuții la determinarea compușilor fluorului în aer**

Printre problemele importante ale toxicologiei industriale se enumeră și determinarea compușilor fluorului în aer, noxă care apare în fabricile de îngrășăminte fosfatice și în cele de obținere electrolitică a aluminiului.

Compușii fluorului sînt deosebit de dăunători atît pentru vieţuitoare cît și pentru instalațiile industriale.

În organism poate ajunge atît pe cale respiratorie cît și pe cale digestivă împreună cu apa sau alimentele, producînd profunde modificări patologice. Oasele își pierd rezistența și devin friabile, dinții sînt alterați, ligamentele se calcifiază. Secreția lactică și prolificitatea sînt reduse [1].

Pentru determinarea acestei noxe se folosesc diferite metode, cele mai multe avînd la bază proprietatea pe care o au ionii de fluor de a descompune lacurile colorate formate de unii indicatori de *p*H (alizarin sulfonat de sodiu, eriocrom cyanin etc.) cu sărurile tetravalente ale unor metale (ceriu, zirconiu, thoriu etc.) [2,3].

Determinarea este împiedicată de unii ioni ca SO_4^{2-}, PO_4^{3-} care dau aceeași reacție ca și ionul fluor, sau ionul Al^{3+}, care maschează ionul fluor prin formarea unei combinații insolubile [4].

Pentru a îndepărta aceste interferențe, se recurge la separarea ionului fluor prin procedeul difuziunii, astfel:

Într-o celulă de polistiren cu capac avînd diametrul de 40 mm și înălțimea de 8 mm, se pune 1 ml soluție care conține compuși ai fluorului, apoi 0,5 ml soluție perclorat de argint și 2 ml acid percloric concentrat, după care celula se închide cu capacul. Se introduce în etuvă la temperatura de 50°C, unde se lasă 20 de ore. Pe partea interioară a capacului se găsește un strat de hidroxid de sodiu care captează acidul fluorhidric degajat din soluție [3].

Considerînd că se pot produce pierderi de acid fluorhidric în timpul introducerii reactivilor în celulă, autorii au făcut un orificiu lateral cu diametrul de 2 mm, care străbate atît celula cît și capacul prin care se introduce percloratul de argint și acidul percloric, fără a mai scoate capacul celulei. Reactivii au fost introduși prin biurete ale căror ștuțuri au fost prelungite cu tuburi efilate din sticlă, astfel încît să poată fi introduse prin orificiul celulei de difuziune. După introducerea reactivilor, capacul celulei a fost rotit pentru a închide orificiul.

Rezultatele obținute, în comparație cu tehnica de lucru din literatură, sînt date în figura 1.

Deasemenea, după tehnica de lucru indicată în literatură, pot apărea erori în cazul cînd pentru analiză trebuie luată o porțiune dintr-o probă în care se găsesc produse insolubile nedistribuite uniform. Pentru a îndepărta aceste erori, s-a trecut în celula de difuziune întreaga cantitate de soluție (10 ml), pe care s-au recoltat produsele solubile și insolubile din aer, soluția a fost adusă la sicitate în etuvă la 50°C, apoi s-au introdus reactivii și s-a urmat tehnica dată în literatură. Procedînd astfel, autorii au reușit, pe de o parte, să înlăture erorile ce puteau proveni din luarea în analiză a unei părți dintr-o suspensie neomogenă, iar pe de altă parte, cantitatea din probă fiind luată în lucru integral — deci concentrația de fluor mai mare —, dă posibilitatea recoltării unui volum de aer mai mic, fapt destul de important în special în determinările făcute în afara uzinei, unde pentru o probă trebuie recoltați peste 1 000 l aer.

Cu cele două modificări făcute de autori, metoda de determinare după care s-a lucrat este următoarea:

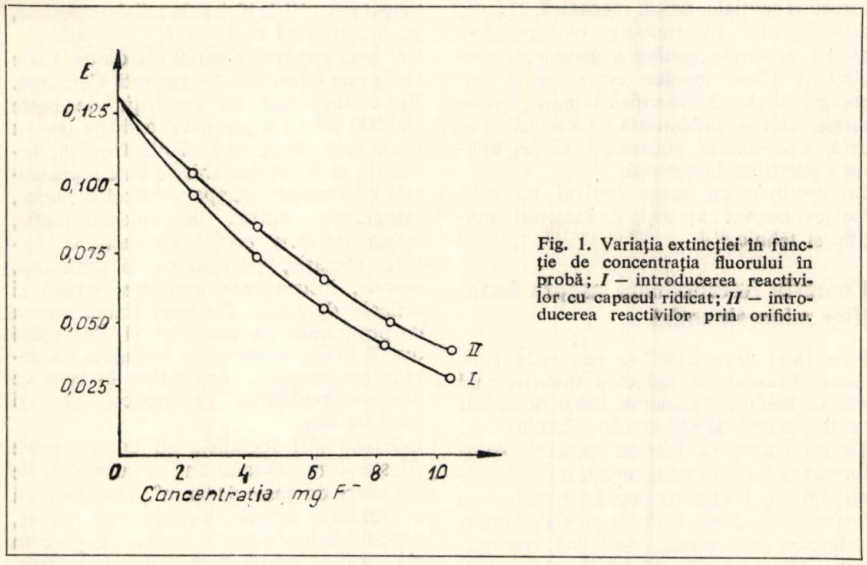


Fig. 1. Variația extincției în funcție de concentrația fluorului în probă; *I* — introducerea reactivilor cu capacul ridicat; *II* — introducerea reactivilor prin orificiu.

Reactivi

1. Hidroxid de sodiu, soluție apoasă 0,01 *n.*

2. Hidroxid de sodiu, soluție alcoolică 0,5 *n.*

3. Acid clorhidric 0,05 *n.*

4. Acid percloric concentrat.

5. Paranitrofenol soluție apoasă 0,1%.

6. Perclorat de argint (soluție concentrată).

7. Reactiv roșu de thoriu-alizarin.

a) Soluție-tampon indicator

1,2 g alizarin sulfonat de sodiu se dizolvă în 100 ml apă.

23,62 g acid monocloracetic se dizolvă în 100 ml apă. Soluția de alizarin sulfonat de sodiu se adaugă sub agitare în soluția de acid monocloracetic, se adaugă cu picătura 10 ml soluție hidroxid de sodiu 20%, se agită, apoi se filtrează. Se păstrează la frigider, iar în momentul folosirii se aduce la temperatura camerei.

b) Soluție 0,01 *n* azotat de thoriu

1,38 g azotat de thoriu—$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$—se dizolvă la 1 l apă.

Reactivul roșu de thoriu-alizarin se obține astfel:

— 25 ml soluție-tampon indicator (*a*);

— 15 ml soluție azotat de thoriu (*b*).

Se amestecă și se aduce la 100 ml cu alcool etilic. Se păstrează la frigider.

8. Soluție fluorură de sodiu.

a) Soluție-etalon: 2,2105 g NaF p.a. se dizolvă într-un litru de apă distilată. Se păstrează în vase de material plastic.

1 ml = 1 000 μg fluor,

b) Soluția de lucru: 5 ml din soluția-etalon (*a*) se diluează la 500 ml cu apă.

1 ml = 10 μg fluor.

Aparate și utilaje

— Impingere din polietilenă pentru recoltarea probelor de aer.

— Celule din polistiren pentru difuziune cu diametrul de 40 mm, înălțimea de 8 mm și orificiu lateral cu diametrul de 2 mm.

— Biuretă cu prelungitor efilat.

— Electrofotometru.

Recoltarea probelor se face în impingere din polietilenă pe 10 ml amestec în părți egale de alcool etilic și soluție de hidroxid de sodiu 0,01 *n.*

Tehnica de lucru

Pe partea interioară a capacului celulei de difuziune se pun 0,2 ml soluție alcoolică de hidroxid de sodiu 0,5 *n*, sub forma unei pelicule pe întreaga suprafață, după care se introduce într-un exicator cu alumină activată și se ține pînă la uscare. Proba din impingerul de recoltare se trece cantitativ în celula de difuziune, se ține în etuvă pînă la sicitate, după care se răcește și i se pune capacul în așa fel ca orificiul lateral al capacului să coincidă cu al cutiei. Cu ajutorul biuretelor modificate după indicațiile de mai sus, se introduc 0,5 ml perclorat de argint și 2 ml acid percloric, după care se rotește imediat capacul celulei. Celulele de difuziune astfel pregătite se introduc într-o etuvă și se lasă timp de maximum 20 ore la temperatura de 50°C. După răcire se scoate capacul celulei, care se spală cantitativ pe partea interioară cu apă distilată, trecînd astfel fluorura de sodiu formată pe capac într-un balon de 25 ml. Se adaugă 2—3 picături de soluție paranitrofenol și se titrează pînă la incolor cu acid clorhidric 0,05 *n.*

Se adaugă 1 ml reactiv roșu de thoriu-alizarin și se completează cu apă la reper. După 30 min se face citirea la spectrofotometru, folosind o cuvă de 2 cm și filtru de 530 mμ. Rezultatele se compară cu o curbă-etalon făcută între 0 și 20 μg F^-.

Calcul:

$$\frac{X}{V} = \text{mg } F^-/m^3 \text{ aer}$$

în care:

X reprezintă μg F^-, care corespunde în grafic pentru extincția probei;

V — volumul de aer recoltat, l.

1. Lazarev, N. V. Substanțe chimice nocive în industrie. Editura tehnico-științifică de stat pentru literatură chimică, I Leningrad—Moscova (traducere din limba rusă, I.D.T., București, 1951, p. 50.

2. Bunested, H. E. și Wells, J. C. În: Anal. Chem. 24, 1952, p. 1595.

3. Rowley, R. și Farah, G. În: American Industrial Hygiene Association Journal 23, nr. 4, iul.-aug. 1962, p. 314—318.

4. Alimarin, I. Microanaliza chimică cantitativă (traducere din limba rusă). Editura tehnică, București, 1962.

Lucrarea a fost executată în Laboratorul central de toxicologie al M.I.Ch.

Cronică

ALRO—Simpozionul „Noutăți în industria aluminiului"

În ziua de 4 noiembrie 1966 a avut loc la Uzina de aluminiu — Slatina simpozionul „Noutăți în industria aluminiului" organizat de Ministerul Industriei Chimice în colaborare cu CNIT. Au participat delegați din M.I.Ch., întreprinderile de metalurgie neferoasă, Institutul de cercetări și proiectări pentru industria metalelor neferoase și rare, Institutul politehnic — București etc.

În cadrul simpozionului au fost prezentate și discutate trei referate asupra progreselor realizate în ultimii ani pe plan mondial în tehnologiile de fabricare a aluminei și electroliza aluminiului, asupra realizărilor și preocupărilor actuale de introducere al unor modernizări în unele faze tehnologice la uzinele de la Oradea și Slatina.

Pentru menținerea industriei aluminiului din țara noastră la nivelul tehnic corespunzător celor mai recente progrese în acest domeniu în lume, s-a evidențiat necesitatea abordării unor lucrări de cercetare și proiectare cu aplicabilitate imediată, precum și a unor lucrări de cercetare noi în domeniile tehnologiilor și automatizărilor, ca: încălzirea indirectă la leșierea bauxitei, valorificarea nămolului roșu și a unor metale rare din soluțiile-mamă de la fabricarea aluminei, introducerea mineralizatorilor în procesul de calcinare a aluminei, automatizarea alimentării cu alumină a cuvelor de electroliză, obținerea aluminiului de înaltă puritate etc..

Ca urmare a discuțiilor, s-au conturat sarcinile de cercetare în domeniul metalurgiei aluminiului, subliniind eficacitatea economică ridicată a introducerii în practica industrială a rezultatelor obținute și importanța ridicării continue a nivelului de pregătire științifică a cadrelor de specialitate.

Referatele și discuțiile au relevat posibilități de lărgire a frontului de utilizare a aluminiului în construcții, tendințe ce se manifestă în această privință în Europa și în alte țări, iar în legătură cu aceasta și cu perspectiva prelucrării aluminiului la noua uzină de prelucrare ce se va realiza în țara noastră în cadrul cincinalului, necesitatea organizării într-un viitor apropiat a activității de normare și standardizare pentru elemente de construcții din aluminiu.

Simpozionul a prilejuit un util schimb de experiență între cadrele de specialiști din sectoare de activitate apropiate din producție, cercetări și învățămînt superior. Se consideră oportună ținerea periodică a unor asemenea simpozioane cu participarea lărgită de delegați din alte ministere, intreprinderi și institute de cercetări, precum și a unui simpozion internațional al aluminiului organizat de ALRO.

Simpozion internațional de chimie macromoleculară

Sub auspiciile Uniunii internaționale de chimie pură și aplicată (IUPAC) și organizat de Federația industriilor chimice din Belgia se pregătește un simpozion internațional de chimie macromoleculară, ale cărui lucrări se vor desfășura între 12 și 17 iunie 1967 la Bruxelles și Löwen (Belgia). Tema simpozionului « Chimia și structura internă a polimerilor sintetici » va fi abordată de grupele de conferințe:

— Noi sinteze și structuri.
— Transformări chimice pe polimeri.
— Reacții de policondensare.
— Polimeri termostabili.
— Membrane selective, fenomene de transport și schimb.
— Proprietăți paramagnetice și schimbători de electroni.
— Dispersia de rotație și activitatea optică.
— Spectrofotometria în infraroșu.
— Rezonanța magnetică nucleară.

Seminar belgo-polonez asupra aplicațiilor industriale ale radioizotopilor

Între 29 septembrie și 6 octombrie 1966 a avut loc la Varșovia (R. P. Polonă) un seminar asupra aplicațiilor industriale ale radioizotopilor, organizat de Biroul belgian de radioizotopi și de Academia de științe a Republicii Populare Polone. Dintre lucrările prezentate se menționează: Aplicațiile industriale ale surselor radioactive de mare intensitate; Utilizarea trasoarelor radioactive la Institutul de tehnici nucleare al Școlii de mine și metalurgie din Cracovia; Aplicațiile radioizotopilor pentru studiul unor procese tehnologice din industria fibrelor sintetice și industria zahărului; Aplicațiile compușilor organo-germanici marcați cu germaniu-77 pentru studiul unor procese din industria petrolului; Utilizarea radioizotopilor pentru studiul incluziunilor nemetalice în oțel; Cercetări asupra originii și cantității de incluziuni exogene în oțel cu ajutorul unor substanțe neradioactive și al analizei prin activare; Studii cu ajutorul izotopilor asupra influenței tehnologiei topirii, călirii și tratamentului termic al aliajelor asupra omogenității lor chimice; Studiul și aplicația unei metode folosind trasoare radioactive pentru măsurarea eficacității volumetrice a cuptoarelor de sticlă și a omogenității sticlei; Aplicarea analizei prin activare realizată la Universitatea din Gand; Utilizarea radioizotopilor pentru studiul procedeelor tehnologice folosite la fabricarea materialelor semiconductoare; Aplicarea radioizotopilor la studiul proceselor de rectificare a zincului și a cadmiului; Aplicarea radioizotopilor la studiul mișcării materialelor în cuptoare rotative; Aplicarea radioizotopilor la studiul mijloacelor de reducere a pierderilor de platină în industria acidului azotic.

Al 4-lea Festival internațional al filmelor științifice și tehnice, 1967

Între 15 și 24 februarie 1967 va avea loc la Bruxelles (Belgia) al 4-lea Festival internațional al filmelor științifice și tehnice. Organizat de Centrul universitar al filmului științific, festivalul va prezenta filme științifice de: matematici, astronomie, cercetări spațiale, fizică, mecanică, chimie, cristalografie, mineralogie, biologie, botanică, zoologie, geologie, geografie, precum și filme tehnice cu subiecte de: energie nucleară, astrofizică, mine, metalurgie, chimie industrială, mecanică aplicată, electricitate, construcții civile, aplicații științifice în tehnică.
Concomitent cu acest festival va avea loc și o bogată expoziție de material științific și tehnic.

Colocviu internațional asupra fosfaților minerali solizi

Între 16 și 20 mai 1967 se va ține la Toulouse (Franța) un colocviu internațional asupra fosfaților minerali solizi organizat de Societatea de chimie din Franța.
Ținînd seama că fosfații minerali solizi formează obiectul unor cercetări din domenii diferite (industria îngrășămintelor cu fosfor, a acidului fosforic și a fosfaților, industria electronică, medicină, mineralogie, agronomie și altele), scopul colocviului este prilejul unei întîlniri între specialiști din domenii diferite, dar cu preocupări înrudite.
Conferințele și comunicările colocviului vor avea teme cu referiri la:

— fosfații naturali (zăcăminte, tratamentul minereurilor, fosfații din oase);
— structura fosfaților (polifosfați, apatite, diferiți fosfați);
— fosfați schimbători de ioni;
— fosfați catalizatori;
— influența oligoelementelor asupra structurii și proprietăților fosfaților, fosfați luminiscenți;
— fosfatarea (structura straturilor de fosfatare);
— acidul fosforic în îngrășăminte și cimenturi;
— fosfații în agricultură (superfosfați, fosfatul bicalcic etc.).

Conferință mondială de energie

Între 16 și 20 septembrie 1966 a avut loc la Tokyo (Japonia) o sesiune parțială a Conferinței mondiale de energie cu tema « Problemele utilizării energiei în următorii ani ». Această temă a fost studiată în trei secții:
Secția I: Aspecte generale:

— Noi dezvoltări în metodele de prevedere a cerințelor de energie.
— Coordonarea industriilor de energie.
— Progrese viitoare cu privire la schimburile internaționale de energie.

Secția a II-a: Probleme viitoare în conversia, transportul și stocarea energiei:
a) Electricitate:

— Noi sisteme de producere a energiei.
— Rețele integrale de transport al electricității.

b) Poziții comparative ale principalilor combustibili.
Secția a III-a: Dezvoltări viitoare în consumul de energie:

— Industria.
— Comerțul și sectorul casnic.
— Agricultura și dezvoltarea rurală.
— Transportul.

Tîrgul de toamnă de la Leipzig, 1966

Sub lozinca « Pentru comerțul mondial liber și progresul tehnic » s-a desfășurat la Leipzig, între 4 și 11 septembrie 1966, tradiționalul tîrg de toamnă, la care au participat circa 60 de țări, prin mii de exponate, pe o suprafață netă de 130 000 m².
Cel mai important expozant dintre toate țările este Republica Democrată Germană. Pe o suprafață de expoziție de peste 100 000 m² ea a prezentat articole pentru toate cele 30 de ramuri ale tîrgului. Industria țării era deosebit de bine reprezentată în sectoarele de aparate electrotehnice, fotografice, optice, de cinematografie, mașini de scris, textile, farmacie, cosmetică, sticlărie, porțelanuri și ceramică, mobile, instrumente muzicale, jucării și articole de sport. Desigur, ținînd seama de programul de cercetări și dezvoltări din R.D.G., numeroase industrii au înregistrat progrese importante în ceea ce privește realizarea de perfecționări și produse noi.
Celelalte țări socialiste au ocupat peste 70 standuri, reprezentînd o suprafață de expunere de peste 5 000 m². Țara noastră a prezentat mobile, încălțăminte, textile, articole farmaceutice și cosmetice, precum și — pentru prima dată — diferite sorturi de vinuri. Uniunea Sovietică a expus în special blănuri, textile, produse alimentare, jucării, produse tehnice, precum și un număr mare de cărți. Bogată a fost participarea R. S. Cehoslovace prin noi calități de țesături de bumbac, produse farmaceutice și chimice, materiale plastice, coloranți pe bază de gudroane, sticlărie etc. Ponderea participației ungare au fost textilele, alimentele și delicatesele, produsele farmaceutice, cărți etc. Produse alimentare și chimice, farmaceutice și cosmetice, țesături de bumbac și fire sintetice au fost expuse și de R. P. Polonă. În centrul expoziției iugoslave se găseau produse alimentare și articole textile, încălțăminte, obiecte din piele, produse ceramice, de farmacie etc. După o întrerupere de cîțiva ani, Republica Democrată Coreeană a participat din nou la tîrgul din Leipzig cu o expoziție colectivă.
Dintre statele capitaliste din Europa, cel mai bine reprezentată la expoziție a fost Franța (prin textile, produse alimentare, produse cosmetice, receptoare de televiziune în culori după procedeul SECAM, ceasuri, fibre de sticlă și de textile, cărți, bijuterii). Ea este urmată de Austria, (cu articole textile, mai ales țesături de lînă și fibre sintetice, confecții și tricotaje, mașini de scris, articole de menaj, porțelanuri etc.), Țările de Jos (cu textile, produse alimentare, sticlărie, marochinărie, produse chimice etc.), Marea Britanie (cu produse textile, cărți, instrumente muzicale, aparate de radio și de televiziune etc.), Italia (mai ales cu textile, pantofi, produse alimentare, produse farmaceutice, cărți), Suedia, Danemarca, Belgia, Elveția, Finlanda etc.
Țările americane, în special S.U.A. și Brazilia, au o participare mai intensă la Tîrgul din Leipzig de data aceasta. O participare însemnată o au India, Japonia, Iranul, Indonezia, Australia și Noua Zeelandă. Și țările arabe și africane, ca R. A. U., Libanul, Marocul, Sudanul, Tunisia, Gabonul, Siria au participat la Expoziția de la Leipzig cu produse specifice țărilor lor.
Un simpozion științific și un mare număr de conferințe de informare au constituit programul manifestărilor științifice și tehnice organizat de Camera tehnicii din Republica Democrată Germană cu ocazia Tîrgului de toamnă de la Leipzig, 1966.

Noutăți tehnico științifice

Obținerea acidului sulfuric din gaze reziduale conținînd bioxid de sulf constituie obiectul unui nou procedeu realizat recent pe scară industrială în Japonia, care constă din barbotarea acestora printr-o suspensie apoasă de bioxid de mangan. Sulfatul de mangan rezultat este tratat cu acid clorhidric, cu formare de clorură de mangan și acid sulfuric. Clorura de mangan, separată din soluție prin cristalizare, este descompusă în prezența vaporilor de apă și a oxigenului la temperaturi între 350 și 600°C cu formare de bioxid de mangan și acid clorhidric care se reutilizează. Barbotarea gazelor conținînd bioxid de sulf decurge la temperaturi între 25 și 75°C iar tratarea soluției de sulfat de magneziu cu acid clorhidric decurge la temperaturi de pînă la 50°C.

Separarea stirenului de înaltă puritate se realizează printr-un nou procedeu de extracție folosind o soluție apoasă de azotat de argint. Din amestecul de etilbenzen-stiren rezultat de la dehidrogenarea etilbenzenului, precum și din fracțiunile conținînd stiren rezultate din cracare, stirenul poate fi extras în proces continuu cu ajutorul acestui procedeu.

Obținerea gazului de sinteză în paralel cu reducerea minereurilor de fier constituie o nouă cale de obținere a materiilor prime de bază pentru industria amoniacului, ca subproduse ale siderurgiei. Cercetările efectuate în acest scop au permis stabilirea unor parametri optimi de funcționare a unor cuptoare de reducere a minereurilor de fier în pat fluidizat cu ajutorul gazului metan supus unei oxidări parțiale în prealabil, în asemenea condiții încît după reducerea oxizilor de fier și conversia oxidului de carbon și a apei la bioxid de carbon și hidrogen să se ajungă la un raport de volume $N_2 : H_2$ de 1 : 3 corespunzător sintezei amoniacului.

Pentru fabricarea ortofosfaților, în Japonia s-a pus la punct un procedeu de neutralizare a acidului ortofosforic cu o clorură alcalină, ca de exemplu clorura de potasiu, în prezența unei amine, menite să rețină acidul clorhidric degajat. Regenerarea aminei se face prin tratarea clorhidratului rezultat, cu o bază alcalină.

Un nou procedeu de fabricare a clorurii de aluminiu constă din barbotarea unui curent de clor printr-o topitură de zinc-aluminiu. Vaporii rezultați sînt condensați pentru depunerea clorurii de aluminiu formate, care se purifică apoi prin sublimare la temperaturi între 430 și 500°C.

Obținerea poli- și pirofosfaților alcalini se poate realiza printr-un nou procedeu direct din pentoxid de fosfor și un compus alcalin. Practic, fosforul topit este atomizat cu ajutorul unui curent de aer într-o cameră de reacție în care se formează instantaneu pentoxid de fosfor. În același reactor se introduce un jet tangențial de clorură alcalină care în condițiile de temperatură date reacționează cu pentoxidul de fosfor, formînd fosfatul respectiv, care prin răcire se condensează și se evacuează în stare topită.

Turnurile de absorbție ale instalațiilor noi de acid azotic construite în R. F. Germană sînt confecționate în întregime din oțeluri inoxidabile. Cele mai mari turnuri construite recent au o greutate de 50 t fiecare, o înălțime de 35,5 m, un diametru de 4,5 m, grosimea mantalei de 9—11 mm, grosimea plăcilor tubulare de 15 m, presiunea de regim de 4 kgf/cm² și temperatura de regim de 50—100°C. Oțelul folosit la confecționarea acestor turnuri conține 17—19% crom, 9—13% nichel și este stabilizat cu niobiu.

2-amino-4-clor-6-metilpiridina folosită în mici cantități ca adaos la îngrășămintele azotoase ca sulfatul de amoniu sau ureea, reduce pierderile în sol de azot. Cercetările efectuate în Japonia au dus la concluzia că prin adaosul acestei substanțe în îngrășăminte, sporul de recoltă în comparație cu loturi-martor folosind aceleași cantități de îngrășăminte a fost de 3 pînă la 5% și s-a dovedit a fi și mai mare la culturile de orez.

Procedeul IITRI de fabricare a bioxidului de titan îmbină avantajele procedeului sulfat în ceea ce privește posibilitățile de a folosi o materie primă cu un conținut redus de titan, cu avantajele procedeului de clorurare în ceea ce privește puritatea înaltă a produsului finit. Procedeul IITRI constă din tratarea ilmenitei cu acid sulfuric întocmai ca în procedeul sulfat.

Soluția de sulfat de titanil obținută este saturată cu acid clorhidric uscat, fierul rezidual precipitînd sub formă de clorură ferică. Faza următoare constă din complexarea titanului sub formă de hexaclorotitanat prin tratarea soluției cu clorură de potasiu solidă. După complexare, în soluție rămîn toate impuritățile. Prin încălzire, complexul se descompune în tetraclorură de titan, care se degajă sub formă de vapori și clorură de potasiu, care se recirculă. Tetraclorura de titan se oxidează cu ușurință la bioxid de titan.

În industria clorosodică progresele sînt axate pe modernizarea celulelor cu mercur și pe creșterea intensității acestora pînă la 300 000 A. Cu ajutorul unor asemenea celule, instalațiile de electroliză uzuale vor depăși capacitatea de 500 t/zi clor. Este din ce în ce mai netă tendința de trecere la celulele cu mercur în detrimentul celor cu diafragmă, datorită calității superioare a sodei obținute. La noile celule De Nora de 280 000 A ce pot funcționa la intensități și de peste 300 000 A și a căror licență a fost achiziționată și în S.U.A. pentru o nouă electroliză, densitatea de curent la catod depășește 9 000 A/m². O asemenea celulă are o capacitate de producție de 10 t/zi clor. Ca investiție, instalațiile noi de mari capacități echipate cu celule cu mercur nu sînt mai costisitoare decît cele cu diafragmă, dacă în costul acestora din urmă se include și instalația de purificare a sodei caustice. Îmbunătățirile constructive aduse noilor tipuri de celule cu mercur pentru a reduce zestrea de mercur a instalației permit în prezent un necesar de sub 40 t mercur la o instalație cu o capacitate de producție de 100 t/zi, față de peste 60 t la instalațiile de capacitate similară construite cu numai cîțiva ani în urmă.

Celulele japoneze cu catod rotativ care sînt puse în funcțiune atît în Japonia cît și în S.U.A. funcționează cu o densitate de curent de 60 000 A și cu un consum de energie electrică de 3 240 kWh/t. Densitatea de curent la catod este de 8 000 A/m². Durata de funcționare a anozilor din grafit este de 130 de zile.

Cercetările care se efectuează în prezent pentru îmbunătățirea procedeului de elec-

troliză cu catod de mercur sînt axate pe înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan platinaţi. Deşi problema nu a fost rezolvată într-o asemenea măsură încît să-şi găsească o aplicare industrială, se speră că în scurt timp tehnologia de platinare a titanului va fi pusă la punct. În această situaţie se va putea lucra cu o densitate de curent de 15 000—20 000 A/m². Experţii apreciază că în măsura în care consumul de clor va cunoaşte noi creşteri importante care să determine construirea de noi electrolize de capacităţi din ce în ce mai mari, se vor construi celule de 500 000 şi eventual chiar de 750 000 A.

OBŢINEREA IZOPRENULUI ÎN VEDEREA FABRICĂRII CAUCIUCULUI POLIIZOPRENIC este realizată în mod diferit în cîteva state din vestul Europei în care se prevede construirea unor uzine pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic. Astfel, în Franţa pentru punerea în funcţiune în anul 1968 a unei instalaţii de cauciuc poliizoprenic la Le Havre, monomerul se va fabrica în cadrul complexului petrochimic de la Feyzin folosind procedeul IFP care constă din condensarea izobutilenei cu formaldehida urmată de o cracare, cu un randament de conversie al izobutilenei în izopren de circa 90%.

În Olanda instalaţia de izopren de la Pernis obţine izoprenul prin dehidrogenarea izoamilenei sau a izohexenului.

În S.U.A., Goodyear porneşte de la o materie primă mai ieftină, şi anume de la propilenă care este dimerizată, apoi izomerizată la 2-metil-2-penten şi apoi cracată la izopren. Avantajul costului redus al propilenei este anihilat de randamentele relativ mici în comparaţie de exemplu cu procedeul IFP.

În Italia SNAM experimentează un procedeu de obţinere a izoprenului din două materii prime relativ scumpe: acetilena şi acetona, care însă permit obţinerea izoprenului cu randamente relativ mari şi cu o investiţie comparabil mai redusă.

NOI PROGRESE AU FOST REALIZATE ÎN SINTEZA HIDRAZINEI. Procedeul clasic de fabricare a hidrazinei, şi anume procedeul Raschig, foloseşte ca materii prime clorul, hidroxidul de sodiu şi amoniacul. O soluţie de hidroxid de sodiu este neutralizată cu clor cu formare de hipoclorit de sodiu. Acesta este supus unei amonolize cu regenerarea hidroxidului de sodiu la presiunea de 30 at şi temperatura de 150°C. Cloramina rezultată se condenseză cu amoniacul în prezenţa hidroxidului de sodiu cu formarea de hidrazină şi clorură de sodiu. Randamentul mediu faţă de clor este de 60%. Concentraţia în hidrazină trebuie menţinută sub 2% în timpul procesului pentru a preveni condensarea acesteia cu cloramina cu formare de clorură de amoniu.

Încercările de a se obţine hidrazina prin dimerizarea amoniacului sub acţiunea diferitelor radiaţii nu au permis industrializarea acestor metode, aşa încît unii cercetători s-au axat din nou pe îmbunătăţirea procedeului Raschig. În acest scop s-au pus la punct metode de fabricare a cloraminei în fază gazoasă din amoniac şi clor. Apoi urmează condensarea cloraminei şi a amoniacului cu o cetonă ca de exemplu butanona cu formare de diazociclopropan. Aceasta este hidrolizată cu ajutorul unui acid diluat în cetonă şi o sare de hidrazină. Randamentul în hidrazină faţă de cantitatea de clor consumată este de 90%. Procedeul necesită o investiţie mai redusă, un consum de vapori mai mic şi un consum suplimentar de 0,1 t pentanonă pe tonă de hidrazină.

REALIZAREA UNOR LINII TEHNOLOGICE DE CAPACITĂŢI CÎT MAI MARI este dictată de avantajele economice evidente pe care le oferă în exploatare asemenea instalaţii, atît din punctul de vedere al investiţiei specifice cît şi din cel al manoperei directe necesare exploatării. O serie de studii recente cu privire la creşterea continuă a capacităţilor de producţie la anumite linii tehnologice în special în domeniul petrochimiei au dus la concluzia că anumite utilaje-cheie vor limita în scurt timp această tendinţă la un anumit nivel de capacitate de producţie maximă, peste care, fie din motive constructive, fie din motive tehnologice, nu se mai poate trece.

Astfel, în coloanele de reacţie în care au loc procese de cracare, reformare sau de oxidare, la care trebuie cedată sau preluată o cantitate de căldură din masa de reacţie printr-un perete cilindric, o dată cu creşterea capacităţii de producţie apar fenomene care pot limita dimensiunile reactoarelor, întrucît în timp ce debitul unui fluid ce curge printr-un asemenea reactor este proporţional cu pătratul diametrului, suprafaţa de transfer este proporţională numai cu diametrul. Acest fapt duce la situaţia ca în anumite cazuri-limită prin creşterea diametrului în vederea creşterii capacităţii de producţie să fie necesară reducerea vitezei de curgere a gazelor, pentru a putea prelua sau ceda cantitatea de căldură corespunzătoare.

Fenomene similare apar şi în cazul schimbătoarelor de căldură, la care se mai adaugă în plus şi delimitarea lungimii maxime a fasciculului tubular, delimitare determinată de dilatarea diferenţiată a fasciculului faţă de manta.
Acest fenomen a putut fi preluat prin folosirea de schimbătoare de căldură cu ţevile în spirală. Noile schimbătoare prezintă însă unele dificultăţi în exploatare datorită imposibilităţii de a fi curăţate periodic cu uşurinţă. S-a recurs la schimbătoare de căldură cu capac flotant, dar şi dimensiunile acestora sînt limitate de greutatea capacului flotant.

În ceea ce priveşte compresoarele, utilaje-cheie în industria petrochimică, diametrul cilindrilor şi viteza de deplasare a pistoanelor limitează posibilităţile de construcţie a compresoarelor cu cilindri opuşi pînă la 5 000 CP, fapt ce a determinat înlocuirea acestora pentru puteri mai mari cu compresoare centrifugale, care şi acestea nu depăşesc pînă în prezent 20 000 CP.

În ceea ce priveşte pompele centrifugale care sînt foarte larg răspîndite mai ales în instalaţiile de recirculare a apei, şi acestea au un diametru maxim practic limitat, peste care creşterea debitului se realizează prin punerea mai multor exemplare în paralel.

În ceea ce priveşte rezervoarele de depozitare, o dată cu creşterea capacităţii acestora creşte diametrul şi ca urmare grosimea peretelui. Fiind utilaje negabaritice, confecţionarea lor pe şantier din tole sau subansambluri de grosimi mari creează dificultăţi care duc la scumpirea lor, în loc ca acestea să revină mai economice.

Dificultăţi importante pot apărea în industria petrochimică la conducte, la care peste anumite limite de presiuni şi temperaturi, o dată cu creşterea diametrului preluarea dilatărilor creează probleme dificil de rezolvat. Robinetele şi ventilele pentru presiuni mari şi secţiuni de trecere mari creează dificultăţi constructive şi de deservire ce scumpesc foarte mult unicatele.

În concluzie se poate afirma că peste anumite limite de capacităţi, economiile de manoperă ce se realizează în exploatarea noilor linii tehnologice pot fi anihilate de costurile de investiţii care nu mai descresc o dată cu creşterea capacităţii de producţie la reactoare, coloane, schimbătoare de căldură, conducte şi fitinguri, aşa încît în perspectivă nu se întrevede o creştere a capacităţilor de producţie a liniilor tehnologice individuale în aceeaşi măsură în care aceasta a avut loc pînă în prezent.

PROCEDEUL NISSAN DE FABRICARE A ACIDULUI FOSFORIC constă din descompunerea rocilor fosfatice, în condiţii controlate de temperatură, cu acid sulfuric şi acid fosforic diluat recirculat de la secţia de filtrare. Şlamul rezultat trece în nişte vase de maturare în care are loc continuarea descompunerii fosfatului de calciu. În continuare masa de reacţie este răcită pentru ca hemihidratul de calciu să treacă în dihidrat care cristalizează sub o formă uşor filtrabilă. Filtrarea are loc sub vid. Stratul de ghips este spălat cu apă pentru extracţia ultimelor cantităţi de acid fosforic reţinut în masă, iar soluţia diluată de acid fosforic rezultată la spălare este introdusă la prima fază împreună cu acidul sulfuric. Acidul fosforic rezultat de la filtrare are o concentraţie de 30% P_2O_5.

Randamentul în P_2O_5 în acidul fosforic rezultat este de 97—98,5%. Randamentul în P_2O_5 la descompunerea rocii este de 99%, iar pierderile de P_2O_5 la filtrare sînt de 0,08%. Ghipsul obţinut este de calitate superioară. Instalaţia funcţionează în proces continuu cu o manoperă redusă de 340 de zile pe an. Cheltuielile de întreţinere anuale nu depăşesc 4% din valoarea investiţiei.

UN NOU DETERGENT a fost recent lansat în fabricaţie în R. F. Germană. El constă dintr-un amestec de enzime şi fosfaţi şi este destinat uzului casnic pentru spălarea lenjeriei şi a ţesăturilor imprimate. Enzimele solubilizează toate substanţele naturale albuminoide ce murdăresc ţesăturile, ca laptele, sîngele şi altele, care permit crearea unui mediu propice pentru dezvoltarea microorganismelor. Odată solubilizate aceste substanţe şi emulsionate grăsimile cu ajutorul fosfaţilor, principalele substanţe care se depun pe ţesături prin purtare sînt eliminate. Noul detergent poate fi folosit atît la rece cît şi la cald.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Solubilitatea gazelor în lichide. Se descriu metodele experimentale folosite la determinarea solubilităţii gazelor în lichide, şi anume: metode bazate pe măsurători manometrice şi volumetrice, metode care folosesc spectrometria de masă, metode gaz-cromatografice, metode chimice etc.
Se face apoi o trecere în revistă a modalităţilor de exprimare a solubilităţii gazelor în lichide: coeficienţii Bunsen sau Oswald, constanta Henry, procentul în greutate.
Fenomenul dizolvării gazelor în lichide este expus din punctul de vedere al teoriilor moderne asupra structurii lichidelor. Mărimile termodinamice parţial molare care caracterizează compusul dizolvat şi factorii ce influenţează solubilitatea gazelor (temperatură, presiune, efect de sare) sînt analizaţi.
În final se prezintă un număr foarte mare de date asupra solubilităţii diferitelor gaze în lichide pure, amestecuri de lichide, săruri topite, metale şi aliaje în stare lichidă.

Batino, R. şi Clever, H. L., Chem. Rev., 66, nr. 4, aug. 1966, p. 395–463.

Cinetica dizolvării policlorurii de vinil în ciclohexanonă. S-a formulat ecuaţia vitezei de dizolvare a substanţelor macromoleculare din punctul de vedere al teoriei proceselor de difuziune a lui Kirkwood. A fost pusă la punct o metodă bazată pe modificarea metodei Ueberreiter-Asmussen pentru dizolvarea substanţelor macromoleculare. Se dau rezultatele şi calculul cineticii de dizolvare a policlorurii de vinil emulsionate în ciclohexanonă, precum şi parametrii cinetici ai unor probe de PVC.

Lapcik, L. şi Valco, L., Chem. Zvesti, 20, nr. 7, 1966, p. 489–500.

Proprietăţile dielectrice şi structura moleculară a soluţiilor piridină-benzen

Vakalov, I. A. şi Şahparonov, M. I., J. Strukt. Him., 7, iul.-aug. 1966, p. 505–510.

Variaţia eficienţei schimbului de masă în procesele de absorbţie a hidrocarburilor gazoase

Aleksandrov, I. A., Gorecenkov, V. G. şi Şcerbakov, V. V., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 7, iul. 1966, p. 7–11.

PROCESE ŞI APARATE

Reactor diferenţial cu recircularea gazelor. S-a analizat din punct de vedere teoretic funcţionarea unui reactor cu recircularea gazelor, stabilindu-se modul în care raportul dintre viteza de recirculare şi viteza de admisie influenţează conversia în timpul trecerii amestecului de reacţie peste un strat de catalizator. S-au formulat relaţiile necesare pentru stabilirea unui regim optim de funcţionare.

Vosolsboe, J. şi Michalek, J., Collection Czech. Chem. Commun., 31, nr. 7, iul. 1966, p. 2 646–2 663.

Agitarea lichidelor foarte vîscoase. Pentru agitarea unor lichide foarte vîscoase cu ajutorul agitatoarelor cu melc s-a folosit o serie de nouă melci de diverse lungimi şi diferite adîncimi ale filetului care s-au cufundat la adîncimi variabile. Drept criteriu de determinare a eficacităţii agitării s-a luat cantitatea de lichid transportată în funcţie de diferitele raporturi dintre diametrele melcilor şi ale vaselor. Relaţia matematică obţinută, dată sub forma unei ecuaţii empirice, se abate cu maximum ± 12% de la datele experimentale.

Sykora, S., Collection Czech. Chem. Commun., 31, nr. 7, iul. 1966, p. 2 264–2 678.

Unele aspecte ale ingineriei reacţiilor catalitice. Pentru proiectarea unui reactor catalitic care să permită o cît mai bună distribuţie a produselor este necesară o evaluare a factorilor care intervin. Au fost identificate trei regimuri de reacţii de transport: între particule, între faze şi în interiorul fazelor. Se discută influenţele transferului de căldură şi de masă, precum şi influenţele difuziunii locale şi globale asupra conversiei, randamentului de produse şi selectivităţii.
În final se dau indicaţii asupra unui reactor catalitic de laborator fără gradient.

Carberry, J. J., Brit. Chem. Eng., 11, nr. 9, sept. 1966, p. 1 011–1 016.

Uscarea aluminei în pat fix şi în pat fluidizat. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor cu privire la caracteristicile de uscare în aer, în pat fix şi în pat fluidizat ale unor particule de alumină cu diametrul de 1,5 mm. Vitezele de transfer de masă observate sînt diferite de cele calculate din reacţii cunoscute. Se pare că aceste rezultate anormale se datoresc faptului că nu întreaga suprafaţă a fiecărei particule de alumină ia parte la operaţia de transfer de masă, ci suprafaţa de evaporare este limitată la secţiunea transversală a porilor de pe suprafaţa particulelor. Se consideră că, în modul acesta, numai 10–20% din suprafaţa particulelor ia parte efectivă la transferul de masă.

Petrovic, L. J. şi Thodos, G., Brit. Chem. Eng., 11, nr. 9, sept. 1966, p. 1 039–1 042.

Progrese în domeniul aliajelor feroase utilizate în construcţia utilajului chimic. Dezvoltarea rapidă a industriei chimice pe plan mondial în ultimii ani a implicat elaborarea de noi oţeluri pentru construcţia utilajelor. Se analizează noile oţeluri rezistente la coroziune şi la temperaturi înalte, necesare utilajelor şi folosite în industria petrochimică şi, în special, oţelurile inoxidabile, tehnologia de prelucrare a acestora în vederea construirii noilor tipuri de utilaje, precum şi influenţa diverşilor componenţi ai oţelurilor asupra condiţiilor de lucru la care sînt supuse utilajele în exploatare.

Luce, W. A. şi Peacock, J. A., Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), 58, nr. 8, aug. 1966, p. 57–60.

Tehnologia confecţionării schimbătoarelor de căldură cu plăci

Baranov, N. S. şi Stepanov, G. A., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 7, iul. 1966, p. 20–22.

Mişcarea fluxului de lichid în timpul amestecării

Pavluşenko, I. S. şi Demianova, E. M., J. Prikl. Him., 39, nr. 7, iul. 1966, p. 1 492–1 499.

Procese de adsorbţie

Carter, J., Chem. Process Eng., 47, nr. 8, aug. 1966, p. 37–44.

CINETICĂ

Reacţia de cicloadiţie 1,3-dipolară a diazoalcanilor. I. Cinetica şi mecanismul reacţiilor între diazometan sau diazoetan şi acrilat de metil sau metacrilat de metil. În reacţia dintre diazoalcani şi esteri acrilici sau metacrilul se formează cantitativ Δ^1-pirazoline. Studiul spectrofotometric al reacţiei indică o cinetică de ordinul II, cu caracteristici foarte apropiate de cele ale difenildiazometanului cu alte molecule 1,3-dipolare. Vitezele de reacţie sînt independente

de polaritatea sau tăria ionizantă a dizolvantului. Se propune un mecanism de cicloadiţie 1,3-dipolară concentrată, cu foarte mare entropie negativă de activare.

Ledwith, A. şi Parry, D., J. Chem. Soc., C, nr. 16, aug. 1966, p. 1 408–1 410.

Cinetica şi mecanismul oxidării conjugate a propilenei şi acetaldehidei. Oxidarea propilenei în fază lichidă cu aer, la 70–80°C şi 50 atm, în prezenţă de 10% acetaldehidă, duce la formarea de produse de oxidare ale propilenei (propilenoxid, esteri ai propilenglicolului) şi ale acetaldehidei (metanol, acetat de metil, diacetil, formiat de metil etc.). Se propune un mecanism de epoxidare a propilenei prin intermediul acidului peracetic, mecanism pentru care se deduc ecuaţiile cinetice corespunzătoare.

Valov, P. I., Bliumberg, E. A. şi Emanuel, N. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 8, aug. 1966, p. 1 334–1 339.

Descompunerea fotochimică a hidroperoxidului polipropilenei. Probe de polipropilenă atactică oxidate cu oxigen şi conţinînd circa 0,4 moli grupe hidroperoxidice pe kg au fost supuse descompunerii sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete. La iluminare intensivă ($\lambda > 300$ mμ), descompunerea este de ordinul I atît în vid, cît şi în prezenţa oxigenului, care însă încetineşte reacţia (la $p_{O_2} = 0$, $k = 9{,}5.10^{-3}$ min^{-1}; la $p_{O_2} = 600$ mm Hg, $k = 4{,}0.10^{-3}$ min^{-1}). Creşterea temperaturii de la 25 la 50°C nu modifică viteza procesului. În condiţii naturale, viteza proceselor de descompunere termică şi fotochimică poate fi aproximativ egală.

Erşov, I. A., Lukovnikov, A. F. şi Baturina, A. A., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 597–601.

Cinetica ionizării metalelor alcaline în flacăra de $H_2 + O_2 + N_2$. Se studiază cinetica ionizării metalelor alcaline (*A*) la presiune atmosferică în flacăra de $H_2 + O_2 + N_2$, prin tehnica cavităţii rezonante în microunde şi metode fotometrice în flacără în domeniul vizibil. Aceste tehnici duc la rezultate care arată că procesul de ionizare este:

$$A + M^* \longrightarrow A^+ + e^- + M$$

în care *M* reprezintă o moleculă gazoasă din flacără. Energia de activare a procesului este, în limita erorilor experimentale, egală cu potenţialul de ionizare al metalului.

Jensen, D. E. şi Padley, P. J., Trans. Faraday Soc., 62, nr. 524, aug. 1966, p. 2 140.

Reactivitatea şi structura alchilvinileterilor. II. Cinetica şi mecanismul hidrolizei în cataliză acidă

Ledwith, A. şi Woods, H. J., J. Chem. Soc., B, nr. 8, aug. 1966, p. 753–757.

Cinetica de adsorbţie a oxizilor de azot. II

Mucskai, L., Magy. Kém. Folyóirat, 72, nr. 8, aug. 1966, p. 354–362.

CATALIZĂ

Mecanismul catalizei eterogene. Se analizează mecanismul catalizei eterogene la sinteza amoniacului, la hidrogenarea acetilenelor şi dienelor, la hidrogenarea olefinelor şi în procese de izomerizare şi dehidrogenare.

Burwell, R., Chem. Eng. News, 44, nr. 34, aug. p. 56–67.

Optimizarea compoziţiei unui catalizator pentru sinteza amoniacului. La sinteza amoniacului se foloseşte de obicei un catalizator de fier, de trei ori activat, obţinut din fier prin topire oxidativă şi care conţine drept promotori 0,4% K_2O, 2,6% Al_2O_3 şi 2,6% CaO; conţinutul în SiO_2 este de pînă la 0,1%.
S-au efectuat cercetări în vederea stabilirii combinaţiei optime între conţinutul în K_2O, SiO_2, MgO (care să înlocuiască parţial CaO), Al_2O_3 şi CaO, cu care să se realizeze o activitate catalitică maximă, în condiţiile de sinteză existente. Încercările au fost efectuate cu ajutorul aşa-numitului plan de încercare de ordinul 2, compus, rotativ, la care numărul de încercări şi compoziţia catalizatorilor de încercare sînt bine stabilite.

După acest plan au fost preparaţi 43 de catalizatori, care au fost apoi încercaţi în condiţiile: presiunea gazului 225 at; granulaţia catalizatorului 1,6–2,0 mm, viteza volumară $v/v_ch = 100\,000$ h^{-1}; domeniul de temperatură 400–500°C. Evaluarea numerică a valorilor obţinute pentru activitate s-a făcut prin stabilirea unei funcţii de regresiune pătratice cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate şi prin optimizarea acestei funcţii după Höerl.
Procedeul aplicat permite o micşorare apreciabilă a numărului de încercări necesare şi dă o imagine asupra influenţei variabilelor în domeniul de încercări.

Hermann, J., Wrubel, A. şi Baginski, K., Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 8, aug. 1966, p. 472–474.

Influenţa reducerii catalizatorului aluminocromopotasic în pat fluidizat asupra activităţii acestuia în reacţia de aromatizare a *n*-heptanului. Procesele de oxidare şi de reducere a oxizilor de crom au o mare importanţă pentru formarea unei suprafeţe active pe catalizatorii aluminocromic şi aluminocromopotasic utilizaţi în procese petrochimice. Încercările făcute cu astfel de catalizatori au arătat că în cazul aromatizării *n*-heptanului în strat fluidizat de catalizator aluminocromopotasic, la 535°C, viteză gravimetrică 0,73 h^{-1}, reducerea preliminară a catalizatorului cu hidrogen şi metan la 535°C duce la obţinerea unor randamente de toluen mai reduse (circa 40%) decît în cazul reacţiei cu catalizator care nu a fost supus tratamentului reducător (48%). În cazul reducerii catalizatorului cu propan, *n*-butan sau *n*-heptan, randamentul de toluen este practic egal (circa 50%) şi apropiat de cel obţinut cu catalizator care nu a fost supus tratamentului de reducere. S-a constatat, de asemenea, că reducerea catalizatorului scurtează perioada tratării sale de aproximativ trei ori (de la 30–35 la 10–13 min).
Ridicarea temperaturii de reducere a catalizatorului cu hidrogen de la 535 la 700°C sau cu metan de la 535 la 650°C micşorează randamentul de toluen de la 41 la 21%, respectiv de la 44 la 28%. Un efect similar a fost observat la încălzirea catalizatorului redus în curent de heliu la 700°C.

Wovikova, L. A., Rozengart, M. I. Kononov, N. F., Ivanova N. G., Zueva, T. V. şi Kazanskii, B. A., Nettehimiia, 6, nr. 4, 1966, p. 531–538.

Cu privire la caracterizarea röntgenografică a catalizatorilor pentru sinteza industrială a metanolului. În stare iniţială, catalizatorii pentru sinteza metanolului se găsesc ca hidroxicromaţi de zinc, şi anume la raportul atomic Cr/Zn de 0,4, folosit mai mult în tehnică, mai ales ca cromat semibazic $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$. Acţiune catalitică au aceste substanţe de-abia în stare redusă. La reducerea hidroxicromatului de zinc hidrogenul şi oxigenul sînt evacuaţi din reţea, şi Cr^{6+} trece în Cr^{3+}; cromatul bazic de zinc trece în ZnO şi CrO_3, care, la temperaturi suficient de ridicate, reacţionează după reacţia în fază solidă: $Cr_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnCr_2O_4$, cu formare de spinel zinc-crom, trecînd prin stări intermediare active.
Aceste stări intermediare active sînt caracterizate cu ajutorul unor röntgenograme şi comparate cu fracţiunile insolubile în HCl 18%. Se constată că între fracţiunea insolubilă în HCl 18% şi starea de îmbătrînire a catalizatorului există o legătură directă ca şi între valoarea acestei fracţiuni şi suprafaţa BET. Catalizatorii uzaţi prezintă valori mari ale acestor fracţiuni şi suprafaţă internă redusă.
Faza cristalină, care caracterizează stările intermediare, este cubică, cu feţe centrate (constanta de reţea $a = 8{,}53 \pm 0{,}05$ Å). Calea de transformare în spinel zinc-crom, precum şi viteza cu care se desfăşoară această, depinde de temperatura şi de atmosfera gazului la care este expusă proba de catalizator.

Sdindler, H., Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 8, aug. 1966, p. 463–465.

Alchilarea clorbenzenului cu propilenă în prezenţa $AlCl_2H_2PO_4$. Sistemul catalitic $AlCl_2H_2PO_4$ nepolimerizînd propilena a fost experimentat la alchilarea clorbenzenului cu propilenă, la 20–60°C şi raporturi molare propilenă: clorbenzen de 0,2–2,2. Se obţin alchilate conţinînd 10–26% izopropilclorbenzen, 4–27% diizopropilclorbenzen şi 4–40% triizopropilclorbenzen, funcţie de condiţiile de reacţie.

Babin, E. P. şi Kolpakci, A. A., J. Fiz. Him., 40, nr. 8, aug. 1966, p. 1 930–1 931.

Hidrogenarea olefinelor în prezenţa catalizatorilor complecşi metaloorganici. Se hidrogenează ciclohexenă şi 1-heptenă în prezenţa unor catalizatori obţinuţi din $Al(C_2H_5)_3$ şi compuşi ai metalelor de tranziţie: $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $VO(C_5H_7O_2)_2$, $Cr(C_5H_7O_2)_2$, $Mn(C_5H_7O_2)_2$, $Fe(C_5H_7O_2)_2$, $Co(C_5H_7O_2)_2$ şi $Ni(C_5H_7O_2)_2$, catalizatori de polimerizare a olefinelor. La raport Al/*Me* de 10, activitatea la hidrogenarea ciclohexenei scade în seria Co > Ni > Fe > Cr, iar la hidrogenarea 1-heptenei, în seria Co > Ni > Fe > Cr ⩾ Ti > Mn > V. Hidrogenarea 1-heptenei este însoţită de izomerizare, cu formarea celorlalte *n*-heptene.

Kaleciţ, I. V. şi Smidt, F. K., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 4. iul.-aug. 1966, p. 614–618.

Activitatea catalitică a oxidului de aluminiu şi proprietăţile acidice ale suprafeţei sale

Rosolovskaia, E. N., Şahnovskaia, O. L. şi Topcieva, K. V., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 750–752.

Rolul hidrogenului adsorbit pe catalizator la electrohidrogenare

Horányi, G. şi Nagy, F., Magy. Kém. Folyóirat, 72, nr. 8, aug. 1966, p. 370–374.

ELECTROCHIMIE

Calculul randamentului de depunere în procesele electroforetice. În prezent electroforeza se aplică în numeroase procese de depuneri superficiale. S-a stabilit experimental variaţia în timp a tensiunii de pe electrozi şi s-au cercetat fenomenele de coagulare a suspensiilor din soluţiile de depunere sub efectul cîmpului electric. S-au dedus ecuaţiile care exprimă variaţia concentraţiei suspensiei în timpul coagulării şi care permit să se calculeze randamentul de depunere.

Avgustinik, A. I., Juravlev, G. I. şi Vigderhaus, V. S., Kolloidn., J., 28, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 465–471.

Conductibilitatea electrică a aliajelor lichide în sistemele plumb-sodiu şi plumb-potasiu. Una dintre tehnologiile noi, de perspectivă, pentru obţinerea sodiului şi a potasiului metalic constă în separarea lor electrolitică din topiturile clorurilor respective pe catod de plumb lichid, urmată de distilarea metalului alcalin din aliaj. În urma studierii acestui proces, s-a determinat experimental rezistenţa specifică a aliajelor Pb-Na (N_{Na} = 0,0637–0,682) şi Pb-K (N_K = 0,172–0,353) la temperaturi cuprinse între 380 şi 720°C. Rezistenţa specifică a aliajelor creşte pe măsură ce creşte conţinutul de plumb, fenomen care se explică prin formarea unor compuşi intermetalici (în sistemul Pb-Na s-au identificat $Na_{15}Pb_4$, Na_5Pb_2, NaPb, $NaPb_3$, iar în sistemul K-Pb compuşii KPb, KPb_4, KPb_2 şi K_2Pb_3).

Staţenko, S. I., Moracevski, A. G., Busse-Maciukas, V. B. şi Zareţki, S. A., Izv. Vîşşih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., 9, nr. 4, p. 55–59.

Curbele tensiune-*p*H pentru argint, nichel şi cobalt la 100°C, cercetate în vederea formării complecşilor aminici. În urma extrapolării datelor obţinute la 25°C, au fost trasate diagramele tensiune-*p*H la 100°C pentru sistemele:

$$Ag—Ag^+—Ag_2O,\ Ni—Ni^{2+}—Ni(OH)_2—NH_3 \text{ şi}$$
$$Co—Co^{2+}—Co(OH)_2—NH_3.$$

Diagrama privind comportarea argintului s-a verificat experimental între 10 şi 80°C. S-a determinat influenţa temperaturii, a presiunii şi a *p*H-ului asupra procesului de reducere cu hidrogen a nichelului aflat în soluţie şi s-au stabilit condiţiile tehnologice în care procesul de reducere are loc cu un randament de 99%.

Knacke, O. şi Neuschuetz, D., Erzmetall, 19, nr. 7, iul. 1966, p. 339–344.

Fluorurarea electrolitică a acizilor cloracetici

Dvorak, F. şi Dedek, V., Collection Czech. Chem. Commun., 31, nr. 7, iul. 1966, p. 2 727–2 736.

Influenţa antimoniului şi a unor anioni asupra potenţialului plumbului

Khairy, E. M., Aldul-Azim, A. A. şi El. Sobki, K. M., J. Electroanal. Chem., 12, nr. 1, iul. 1966, p. 27–35.

Măsurarea *p*H-ului la presiuni ridicate

Ciaccio, L. L., Chem. Ind. (London), nr. 36, sept. 1966, p. 1 525–1 527.

COROZIUNE

Coroziunea datorită sulfului a metalelor şi aliajelor la temperaturi ridicate. S-a cercetat coroziunea metalelor pure şi a aliajelor datorită sulfului topit şi a vaporilor de sulf avînd temperaturi cuprinse între 500 şi 1 000°C.
Procesul de formare a scoriilor pe suprafaţa metalelor şi aliajelor ce vin în contact cu sulful elementar la temperaturi ridicate poate avea loc, în condiţii similare, fie datorită difuziunii metalului, dirijată spre exterior, fie datorită difuziunii ambilor reagenţi (metal şi sulf), dirijate în sensuri contrarii.
S-a studiat mecanismul de formare a microfisurilor şi a fost elaborat un nou model al mecanismului de formare a stratului oxidic heterofazic pe suprafaţa aliajelor bimetalice care vin în contact cu sulful. Se dau rezultatele relative la coroziunea datorită sulfului, a oţelurilor feritice cu crom şi a oţelurilor austenitice cu crom şi nichel.

Mrowec, S., Przemysl Chem., 45, nr. 7, iul. 1966, p. 366–372.

Efectul anionilor asupra inhibării coroziunii cu ajutorul compuşilor organici. S-a cercetat coroziunea oţelului în medii acide în prezenţa unor compuşi organici, anioni anorganici şi a amestecurilor acestora. În funcţie de viteza de corodare a oţelului a fost stabilită următoarea succesiune a gradului de adsorbţie a anionilor anorganici:

$$J^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$$

Gradul ridicat de inhibare a coroziunii datorit anionului J depinde de structura moleculară a inhibitorului anorganic şi poate fi explicat prin efectul de chemosorbţie la suprafaţa oţelului.

Hackerman, N., Snavely, E. S. şi Payne, J. S., J. Electrochem. Soc., 113, nr. 7, iul. 1966, p. 677–681.

Determinarea forţei de adeziune a produselor bituminoase pe oţel. S-a pus la punct o metodă care permite determinarea gradului de adeziune a acoperirilor bituminoase de protecţie pe oţel, bazată pe măsurarea rezistenţei la tracţiune. Se descrie aparatura necesară şi se dau rezultatele unor încercări efectuate în intervalul de temperatură cuprins între 20 şi 100°C.

Pavlikovski, St., Aniol, St., Pollo, I. şi Respondek, E., Werkstoffe Korrosion, 17, nr. 6, iun. 1966, p. 468–470.

Peliculele produse de coroziunea cristalină şi peliculele protectoare anticorosive pe metale; legătura cu epitaxia. Cercetările efectuate asupra coroziunii cristaline a Fe, Al, Mg, Zn, Cu, Ag, Pb, Nb, Ta, W, Cr, Mo, Ti, U au permis să se stabilească condiţiile de formare a peliculelor de coroziune cristalină, compoziţia fazică a acestora, precum şi relaţia epitaxie-topotaxie în peliculele datorite acţiunii atmosferei industriale, apelor sărate, apei calde şi aburului, temperaturilor ridicate. A putut fi formulată o nouă concepţie privitoare la mecanismul de formare a peliculelor şi legea cinetică care exprimă creşterea acestora.

Neuhaus, A. şi Gebhardt, M. Werkstoffe Korrosion, 17, nr. 7, iul. 1966, p. 567–585.

CHIMIE ANORGANICĂ

Boruri metalice. Borul formează combinaţii binare cu majoritatea elementelor cu excepţia gazelor rare şi a metalelor din subgrupa galiului, a zincului şi a germaniului. Borurile metalice prezintă un interes tehnologic deosebit, datorită proprietăţilor lor refractare şi uneori datorită inerţiei lor chimice. După enumerarea tuturor borurilor metalice cunoscute, se descriu principalele metode

de preparare a acestora (prin combinarea directă a elementelor, prin reducerea oxizilor metalici cu bor, prin reacţii cu carbură de bor, prin reducere cu cărbune etc.), structura cristalină şi proprietăţile chimice ale borurilor metalice.

Greenwood, N. N., Parish, R. V. şi Thronton, P., Quart. Rev., 20, nr. 3, 1966, p. 441–464.

Aluminatul de argint, β-$AgAlO_2$, şi reducerea acestuia în curent de hidrogen. Prin reacţia dintre β-$NaAlO_2$ cu $AgNO_3$ topit sau cu o soluţie concentrată de $AgNO_3$, a fost preparat un compus nou, β-$AgAlO_2$, făcînd parte din sistemul Ag_2O—Al_2O_3. β-$AgAlO_2$ este un compus stabil; descompunerea lui începe la temperaturi de circa 800°C, cu formare de argint metalic, Al_2O_3 amorf şi oxigen. Prin reducere cu hidrogen la temperaturi de peste 80°C, aluminatul de argint se descompune dînd argint metalic şi un compus intermediar, cu formula probabilă $(HAlO_2)_x$.

Thilo, E. şi Gessner, W., Z. Anorg. Allg. Chem., 345, nr. 3–4, iul. 1966, p. 151–164.

Relativ la seria fosfaţilor şi arseniaţilor metalelor alcalino-pămîntoase de tipul $2MeO \cdot X_2O_5 \cdot B_2O_3$. Compuşii $2BaO \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$ şi $2BaO \cdot As_2O_5 \cdot B_2O_3$. Prin încălzire la 1 000°C a unui amestec de carbonat de $BaCO_3$:$(NH_4)_2HPO_4$:H_3BO_3 în raport molar de 1 : 1 : 1,1 a fost sintetizat compusul $2BaO \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$, iar prin încălzirea la 800°C în curent de oxigen a amestecului $2BaO \cdot As_2O_5$:H_3BO_3 în raport molar 1 : 2,2, compusul $2BaO \cdot As_2O_5 \cdot B_2O_3$. Cei doi compuşi sînt izostructurali şi se topesc incongruent. Au fost determinaţi parametrii reţelelor noilor compuşi şi ai seriei analoge, în care metalul poate fi Ca, Sr şi Ba.

Bauer, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 345, nr. 5–6, iul. 1966, p. 225–229.

Polimorfismul carbonatului de litiu. Analiza roentgenografică a carbonatului de litiu de diferite preistorii (din soluţii apoase de bicarbonat de litiu, precipitat cu alcool, păstrat în atmosferă de CO_2 sau aer etc.) pune în evidenţă existenţa unor modificaţii: α, stabilă în condiţii obişnuite atmosferice, obţinută prin cristalizare din soluţii apoase de carbonat şi bicarbonat de litiu; β, formă metastabilă, cristalizînd din topitură în aer sau sub CO_2, trecînd în prezenţa acidului carbonic la temperatura ambiantă în forma α; γ, stabilă peste 408°C.

Hlapova, A. N. şi Kovaleva, E. S., J. Strukt. Him., 7, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 560–565.

Oxihalogenurile de indiu. Se descrie prepararea oxiiodurii de indiu prin oxidarea triiodurii de indiu şi a oxibromurii şi a oxiclorurii prin reacţia oxiiodurii cu brom, respectiv cu clor. Din oxiiodură sau oxiclorură şi fluor se obţine oxifluorura. Încercările de a sintetiza oxicianura prin reacţia cianogenului cu oxiiodură nu au dat rezultate, oxicianura fiind identificabilă doar roengenografic. Se descriu proprietăţile chimice (stabilitatea termică, încălzire pînă la 480°C, ducînd la disproporţionare; descompunerea sub acţiunea apei; reacţia cu bioxid de azot) şi structura cristalină pusă în evidenţă prin difracţie de raze X.

Goggin, P. L., Mc. Colm, I. J. şi Shore, R., J. Chem. Soc. A, nr. 8, aug. 1966, p. 1 004–1 008.

Hidroxizii zirconiului. S-a stabilit existenţa a trei tipuri de hidroxizi de zirconiu, α, β şi γ, diferiţi între ei prin aranjamentul spaţial al celor patru atomi de zirconiu, care sînt constituenţii structurali de bază ai tuturor hidroxizilor de zirconiu. S-a cercetat solubilitatea celor trei tipuri de hidroxizi în acizi, în soluţii de carbonaţi, precum şi reacţiile cu ionii de clor, sulfat şi oxalat. Pe baza acestor reacţii a fost emisă o ipoteză asupra mecanismului de reacţie a hidroxizilor de zirconiu.

Zaiţev, L. M., J. Neorgan. Him., 11, nr. 7, iul. 1966, p. 1 684–1 692.

Un compus organometalic cu fluor bivalent. Prin reacţia trimetilfluorsilanului cu trietilaluminiu la 0°C se obţine fluorura de trietilaluminiu-trimetilsiliciu cu structura $(CH_3)_3Si$—F—Al $(C_2H_5)_3$ stabilă la temperatura camerei, p.t. = — 81 . . . — 79°C. Analiza structurală roentgenografică şi spectrul de rezonanţă magnetică nucleară pun în evidenţă prezenţa punţii Si—F—Al cu fluor bivalent. Unghiul Si—F—Al este cuprins între 140 şi 180°.

Schmidbauer, H. şi Klein, H. F., Angew. Chem., 78, nr. 15, aug. 1966, p. 750.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Concentrarea acidului azotic cu ajutorul unor soluţii apoase de azotat de zinc. În urma cercetărilor privitoare la unele proprietăţi fizico—chimice ale sistemului acid azotic—apă—azotat de zinc, s-a constatat că, din punct de vedere tehnologic, este utilă întrebuinţarea azotatului de zinc pentru concentrarea acidului azotic. Viscozitatea unei soluţii apoase de 90% azotat de zinc este aproximativ egală cu viscozitatea unei soluţii de 73% de azotat de magneziu. Ţinînd seama că în coloanele industriale cu despărţituri procesul de distilare este întotdeauna însoţit de rectificare, pentru obţinerea unui acid azotic concentrat (96–98%) se pot întrebuinţa soluţii de azotat de zinc mai diluate decît s-a menţionat. Cercetările au ajuns la concluzia că azotatul de zinc are avantaje însemnate ca agent deshidratant în raport cu azotatul de magneziu în procesul de concentrare a acidului azotic în două trepte. Pe lîngă aceasta, utilizarea soluţiilor de azotat de zinc permite obţinerea unui acid azotic de 96–98% prin distilarea într-o singură treaptă, ceea ce este extrem de greu de realizat în condiţii industriale în caz că se utilizează soluţii de azotat de magneziu.

Baranov, A. V. şi Karev, V. G. J., Prikl. Him., 39, nr. 7, iul. 1966, p. 1 642–1 644.

Studiul procesului de chemosorbţie a bioxidului de sulf din amestecuri gazoase cu soluţii apoase de carbonat de sodiu. În vederea reţinerii bioxidului de sulf din gazele industriale s-a efectuat studiul absorbţiei SO_2 în soluţii de carbonat de sodiu. Folosind la absorbţie în coloană gaze cu un conţinut de 0,1775–0,7880% vol. SO_2, în soluţii de 0,128–0,135 kmol Na_2CO_3/m^3, s-au reţinut 90,5–99,9% SO_2. Eficacitatea procesului depinde de intensitatea stropirii, de concentraţia de SO_2 în gazele purificate, de suprafaţa specifică a umpluturii şi de înălţimea stratului din coloană.

Blasinski, H. şi Ignaczak, W., Przemysl Chem., 45, nr. 7, iul. 1966, p. 374–378.

Procedee de fabricare şi utilizările apei oxigenate

Burghardt, A., Gasztych, D. şi Kulicki, Z., Przemysl Chem., 45, nr. 7, iul. 1966, p. 359–362.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Extracţia titanului şi a zirconului prezenţi simultan în soluţii sulfurice. Extracţia titanului şi a zirconului din soluţii sulfurice cu ajutorul tributilfosfatului în tetraclorură de carbon creşte la ridicarea concentraţiei de tributilfosfat în faza organică şi a acidului sulfuric în faza apoasă, coeficientul de distribuţie al titanului fiind sensibil mai mare decît cel al zirconiului. La extracţia din soluţii sulfurice de molaritate peste 13,8 se formează o a doua fază organică, în care are loc concentrarea zirconiului şi a titanului; la extracţii cu tributilfosfat 30% în CCl_4 din soluţii 13,8 *M*, se obţin randamente de extracţie cantitative. Separarea titanului şi a zirconiului se poate face adăugînd (1 : 1) alcool hexilic la tributilfosfat 30% în CCl_4; din soluţia 11 *M* în acid sulfuric, 85% din titan trece în faza organică, 96,5% din zirconiu rămînînd în faza apoasă.

Jarovski, F. G. şi Viazovskaia, L. M., Ukr. Him. J., 32, nr. 7, iul. 1966, p. 747–752.

Alegerea unei zgure uşor fuzibile pentru procesul continuu de decuprare a plumbului. A fost elaborat un nou procedeu de decuprare a plumbului brut, bazat pe procesul de licuaţie a cuprului, în timpul răcirii plumbului, şi de sulfurare a acestuia cu un material sulfuros (de obicei un amestec de concentrat de sulfuri şi sodă calcinată).

Procesul este continuu şi se conduce fie într-un cuptor cu vatră, fie într-un cuptor electric. În decursul decuprării se formează o zgură, a cărei compoziţie influenţează sensibil randamentul procesului. O serie de încercări experimentale au indicat o compoziţie optimă a zgurei în limitele: 21,3—22% FeO, 22,8—24,3% SiO_2, 7,3—13,4% CaO, 4,6—18,9% Na_2O, 5,7—11,7% ZnO, a cărei temperatură de topire nu trece de 970°C.

Berşak, V. I., Titov, I. A. şi Smirnov, M. P., Ţvetn. Met. 39, nr. 7, iul. 1966, p. 36—40.

Comportarea seleniului în procesul de oxidare a seleniurii de plumb şi a soluţiilor solide PbS—PbSe. Cercetarea proceselor de oxidare a seleniurii de plumb şi a soluţiilor solide PbS—PbSe a arătat că în ambele cazuri oxidarea are loc conform reacţiei:

$$PbSe + 3/2\ O_2 = PbO + SeO_2$$

Această reacţie începe în jur de 550°C şi este mai complexă, în realitate avînd o serie de etape intermediare, însoţite de formarea $PbSeO_3$ şi a unor săruri bazice de compoziţii $2PbO.PbSeO_3$ şi $4PbO.PbSeO_3$. Faza cea mai lentă a procesului o constituie descompunerea termică a seleniaţilor de plumb; aceasta condiţionează randamentul de trecere a seleniului în distilate.

Jiteneva, G. M., Nodolski, A. P. şi Rumeanţev, I. V., Izv. Vissih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., 9, nr. 4, p. 33—38.

Compuşi organogermanici. VIII. Prepararea compuşilor de germaniu asimetrici optic activi

Eaborn, C., Simpson, P. şi Varma, I. D., J. Chem., Soc. A, aug. 1966, p. 1 133—1 136.

Indicii de rentabilitate în metalurgia neferoasă

Stachańczyk, S., Rudy Metale Niezelazne, 11, nr. 7, iul. 1966 p. 390—394.

SUBSTANŢE PURE — SEMICONDUCTOARE

Studiul procesului de recristalizare zonară a telurului. Recristalizarea zonară a telurului este deosebit de eficace pentru îndepărtarea cuprului şi a argintului, ai căror coeficienţi de repartiţie sînt, corespunzător, $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ şi $2{,}2 \cdot 10^{-2}$. La o viteză de deplasare de 3 cm/h, după 10 treceri, are loc o purificare sensibilă de plumb. Purificarea telurului de fier, bismut şi siliciu se poate face aplicînd agitarea electromagnetică a topiturii zonate, trecînd prin bară curent continuu cu o densitate de 20 A/cm². Se dă schema instalaţiei de zonare.

Krapuhim, C. V., Ţokov, I. S. şi Mamaev, I. D., Neorgan. Materiali, 2, nr. 7, iul. 1966, p. 1 180—1 185.

Obţinerea antimoniului de înaltă puritate. Antimoniul de puritate 99,9% a fost purificat prin diferite procedee în vederea obţinerii unui metal de înaltă puritate. Rafinarea chimică prin clorurare, obţinerea de $SbCl_5$, hidroliză, obţinerea de Sb_2O_3 şi reducerea cu hidrogen, duc la o îndepărtare eficace a telurului, dar nu asigură o purificare suficientă de cupru şi fier. Rezultate nesatisfăcătoare s-au obţinut de asemenea folosind electroliza şi distilarea în vid. O purificare eficace se realizează aplicînd o schemă complexă, care cuprinde electrolize succesive şi distilări în vid, care duc la un metal cu o puritate de 99,99%, urmate de o purificare zonară, ce duce la obţinerea unui metal cu puritatea de 99,9999%.

Hrtuby, A., Berankova, J. şi Kaspar, J., Chem. Listy, 60, nr. 7, iul. 1966, p.901—907.

Studiul structurii şi al compoziţiei de fază a bioxidului de germaniu. Formarea celor trei forme structurale cunoscute ale bioxidului de germaniu («insolubil»—cristalizat în sistemul tetragonal de tip rutil, «solubil» — cu reţea hexagonală asemănătoare cristobalitului şi «amorf») depinde de tratamentul ulterior al soluţiilor de hidroliză. Prin hidroliza soluţiilor de $TiCl_4$ se obţine faza α-GeO_2, care se menţine în intervalul dintre 20 şi 900°C în atmosferă oxidantă. Transformarea de fază $\alpha \rightarrow \beta$ poate avea loc la temperaturi mai mari de 950°C.

Şighina, L. N., Litvinova, I. I. şi Andreev, V. M., Neorgan. Materiali, 2, nr. 7, iul. 1966, p. 1 225—1 229.

Cinetica şi mecanismul oxidării aluminiului de înaltă puritate în oxigen uscat. I. Descrierea aparatului şi a «creşterii» oxidului amorf

Dignam, M. J., Fawcett, W. R. şi Böhni, H., J. Electrochem. Soc, 113, nr. 7, iul. 1966, p. 656—622.

Cinetica şi mecanismul oxidării aluminiului de înaltă puritate în oxigen uscat. II. Creşterea cristalitelor de γ-alumină

Dignam, M. J. şi Fawcett, W. R., J. Electrochem. Soc., 113, nr. 7, iul. 1966, p. 663—671.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza ferocenilacetilenelor. Prin reacţia acetilferocenului cu oxiclorura de fosfor la 0°C se obţin, după separare cromatografică, (1-clorvinil)-ferocenul, cu un randament de circa 60%. Această substanţă este transformată în (2-formil-1-clorvinil)-ferocen, care, prin dehidroclorurare cu NaOH în soluţie dioxanică, duce la etinilferocen. Pe aceeaşi cale, 1,1-diacetilferocenul este transformat într-o *bis*-cloraldehidă; tratarea cu baze duce la formarea de 1-etinil-1′-(1-clor-2-formilvinil)-ferocen ca singur produs caracterizabil.

Ferocenilacetilura cuproasă cuplează cu mono- şi diiodferocenii pentru a da diferocenilacetilena şi 1,1′-*bis*(feroceniletinil)-ferocen. Se dau proprietăţile fizice şi spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale acestor substanţe.

Rosenblum, M., Brown, N., Pappenmaier, şi Applebaum, M., J. Organometal. Chem., 6, nr. 2, aug. 1966, p. 173—180.

Efecte de dizolvant în nitrarea aromatică. Nitrarea cu azotaţi de acil. Nitrarea halobenzenilor cu acid azotic fumans în anhidridă acetică este catalizată de acizi şi duce la raporturi orto/para de circa 20/80, deci mai reduse decît cele cu acid azotic-acid sulfuric (aproximativ 33/66). Prin varierea codizolvantului în cazul nitrării cu azotat de acetil se poate modifica raportul orto/para de la 15/85 (tetraclorură de carbon) la 27,5/72,5 (acetonitril) în cazul clorbenzenului, spre deosebire de toluen, care este mult mai puţin sensibil la aceste efecte. Rezultatele se explică prin interacţiunea între sarcina indusă la poziţia orto a substratului de către dipolul substituent, ciclul şi speciile electrofile, tăria interacţiunii depinzînd de polaritatea dizolvantului.

Sparks, A. K., J. Org. Chem., 31, nr. 7, iul. 1966, p. 2 299—2 302.

Oxidarea ureei, semicarbazidei şi carbohidrazidei cu hipoclorit de sodiu. Se urmăreşte prin spectroscopie UV desfăşurarea reacţiilor dintre uree, semicarbazidă şi carbohidrazidă şi hipoclorit de sodiu. În cazul oxidării ureei, *N*-clorureea, intermediar al degradării, pus în evidenţă prin maximul de absorbţie la 2 450 Å, apare doar la oxidarea în mediu neutru. În cazul semicarbazidei şi carbohidrazidei nu apar absorbţii în domeniul 2 000—3 000 Å, propunîndu-se un mecanism prin intermediul triazanului şi tetrazanului. Se descrie obţinerea diamidei acidului hidrazindicarboxilic, $H_2N—CO—NH—NH—CO—NH_2$, prin oxidarea semicarbazidei în mediul neutru şi a sării primare de sodiu a acidului cianuric, $NaC_3H_2N_2O_3.H_2O$, prin oxidarea ureei.

Feher, F. şi Linke, K. H., J. Prakt. Chem., [4], 32, nr. 3—4, iul. 1966, p. 190—197.

Triclorura de bor ca agent de demetilare selectivă. Triclorura de bor în clorură de metilen demetilează rapid — în cîteva minute — grupări metoxi în orto faţă de gruparea carbonil. Se obţin randamente de 60—95% (acid 2,3-dimetoxibenzoic la acid 2-hidroxi-3-metoxibenzoic, acid 2,6-dimetoxibenzoic la acid 2,6-dihidroxibenzoic, 2,4-dimetoxibenzaldehidă la 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehidă etc.).

Se propune un mecanism prin coordinarea borului cu doi atomi de oxigen într-un ciclu de 6, factorii care alterează stabilitatea acestui ciclu reducînd uşurinţa demetilării (2-metoxi-1,4-naftochinona nu se demetilează).

Dean, F. M., Goodchild, J., Houghton, L. E., Marten J. A., Morton, R. B., Parton, B., Price, A. W. şi Somvichien, W., Tetrahedron Letters, nr. 35, sept. 1966, p. 4 153—4 159.

Sinteza şi proprietăţile bis-(trimetilsilil)-boraţilor. Au fost sintetizaţi o serie de compuşi cu grupe de tipul Si—O—B—, *tris*-(triorganosilil)- şi *bis*-(triorganosilil)-boraţi, care prezintă un deosebit interes pentru obţinerea unor polimeri. S-a cercetat rezistenţa lor la hidroliză şi s-a stabilit că compuşii care conţin trei grupe Si—O legate de un singur atom de bor sînt mai puţini stabili decît cei care conţin două grupe Si—O.

Gridina, V. F., Klebanski, A. L., Bartaşev, V. A., Dorofeenko, L. P., Kozlova, N. V. şi Krupnova, L. E., J. Obsc. Him., **36 (98)**, nr. 7, iul. 1966, p. 1 283—1 285.

Compuşi bielementorganici covalenţi. Compuşii bielementorganici cu legătură covalentă între atomii elementelor neorganogene se obţin prin reacţia compuşilor R_3SiLi sau a compuşilor izologi cu halogenuri neorganice sau elementorganice (pentru crearea legăturii Si—Ge, Si—Sn, Ge—Sn, Ge—Pb, Sn—Pb, Si—Hg, Sn—As etc.), prin reacţiile hidrurilor elementorganice din grupa a IV-a cu compuşi elementorganici (pentru crearea legăturilor Ge, Si cu Hg, Cd, Zn; Ge, Sn cu Se; Ge, Si cu Te; Ge, Si, Sn cu Bi, Sb), precum şi prin alte reacţii cu caracter mai puţin general. Se enumeră posibilităţile de sinteză şi proprietăţile (descompunerea termică şi fotochimică, reacţiile cu oxigenul atmosferic şi peroxizii, cu metalele şi sărurile) ale acestor compuşi.

Viazankin, N. S. şi Kruglaia, O. A., Usp. Him., **35**, nr. 8, aug. 1977, p. 1 388—1 403.

Transpoziţii moleculare. VII. *N,N*-Diacilaniline

Abbas, S. A. şi Hickinbottom, W. J., J. Chem. Soc., C, nr. 15, aug. 1966, p. 1 305—1 306.

Reacţii fotochimice de cicloadiţie la olefine neconjugate

Dilling, W. L., Chem. Rev., **66**, nr. 4, aug. 1966, p. 373.

***O*-Fenilfosforcloridatul — un agent convenabil de fosforilare**

Khawaja, T. A. şi Reese, C. B., J. Am. Chem. Soc. **88**, nr. 14, iul. 1966, p. 3 446—3 447.

Date asupra cineticii reacţiei Cannizzaro

Luther, D. şi Koch, H., Chem. Ber., **99**, nr. 7, iul. 1966, p. 2 227—2 236.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prepararea şi chimia alcoolilor epoxidici. Formarea alcoolilor epoxidici prin transpoziţia catalitică a hidroperoxizilor alilici a fost observată pentru prima dată cu ocazia autooxidării metilpentenelor.
În lucrare sînt analizate condiţiile în care se efectuează această transpoziţie, precum şi obţinerea unor derivaţi ai alcoolilor epoxidici.
Formarea alcoolilor epoxidici poate avea loc după două căi: fie cu formarea intermediară a unor hidroperoxizi (prin oxidarea unor olefine, cu oxigen, necatalitic sau cu catalizator de cobalt) urmată de transpoziţia, pe cale catalitică, a hidroperoxizilor la alcooli epoxidici, fie direct, prin autooxidarea unor olefine în prezenţa unor catalizatori pentru obţinerea alcoolilor epoxidici.
Drept catalizatori pentru obţinerea acestor alcooli se pot folosi compuşi solubili ai metalelor de tranziţie din grupele 4, 5 şi 6 secundare ale sistemului periodic, în special de vanadiu, molibden şi wolfram; excepţie face cromul.
Dintre alcoolii epoxidici, au fost studiaţi 2-metil-3,4-epoxipentan-2-ol şi 4-metil-3,4-epoxipentan-2-ol, obţinuţi din 4-metil-2-pentenă şi (sau) 2-metil-2-pentenă. De la aceşti doi alcooli epoxidici, prin diferite reacţii, fie ale ciclului oxiranic, fie ale grupei hidroxil, se poate obţine o gamă de derivaţi cu utilitate comercială.

Allison, K., Johnson, P., Foster, G. şi Sparke, M. B., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 2, iun. 1966, p. 166—173.

Încercări de izomerizare a unor fracţiuni tehnice de xileni pe catalizatori cu suporţi de alumosilicaţi. Amestecurile tehnice de hidrocarburi aromatice C_8 (xileni, izomeri), ale căror compoziţii nu corespund echilibrului termodinamic, pot fi izomerizate în fază lichidă sau gazoasă folosind diferiţi catalizatori. Activitatea la izomerizare este influenţată de multe ori de condiţiile de preparare a catalizatorilor. În acest sens, sînt cercetaţi catalizatorii obţinuţi pe două căi diferite, şi anume: 1) catalizatorii ai căror suporţi sînt preparaţi prin omogenizarea componentelor în prealabil precipitate separat şi 2) catalizatorii la care componentele suportului sînt precipitate dintr-o soluţie comună de silicaţi şi săruri de aluminiu. S-a constatat că la primii catalizatori, la 40 at, o încărcare 1 v/v.h şi un raport gaz: produs de circa 1 000: 1, echilibrul de xileni se stabileşte la circa 470°C, pe cînd la catalizatorii din a doua categorie, acest echilibru se stabileşte la circa 400°C.
Datorită temperaturii mai scăzute, izomerizarea cu aceşti din urmă catalizatori se efectuează cu mai multă selectivitate. Reacţiile desfăşurate pe ambii catalizatori sînt influenţate de durata de contact şi de temperatura de lucru. Cu cît temperatura creşte, se apropie echilibrul termodinamic al fracţiunii de hidrocarburi aromatice C_8, dar totodată au loc mai multe reacţii secundare. Cu cît timpul de contact este mai mare, cu atît reacţiile secundare sînt mai puternic catalizate, şi concentraţia de echilibru la *p*-xilen se stabileşte la temperaturi mai scăzute.
Catalizatorul cu suportul de compoziţie 60% SiO_2 şi 40% Al_2O_3, preparat prin precipitarea alumosilicatului dintr-o soluţie comună de silicat de sodiu şi sare de aluminiu, a fost folosit pentru prima dată în anul 1966 pe scară industrială pentru izomerizarea fracţiunilor de xilen.

Becker, K., Blume, H., Hähner, E. şi Grundmann, H., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 8, aug. 1966, p. 455—459.

Dezalchilarea catalitică a izopropilbenzenului şi a *terţ*-butilbenzenului. Au fost făcute cercetări al căror principal scop a fost studierea influenţei catenei ramificate laterale a alchilbenzenului asupra procesului de dezalchilare. Dezalchilarea hidrocarburilor a fost efectuată prin trecerea lor în amestec cu vapori de apă peste catalizator de nichel-crom, timp de trei ore, după care catalizatorul a fost regenerat. În cazul reacţiei cumenului la o temperatură de 315—395°C, la un raport molar vapori de apă: cumen de 6, s-a format benzen, toluen şi etilbenzen. În condiţii similare, *terţ*-butilbenzenul se transformă în special în benzen şi toluen. Viteza de dezalchilare a alchilbenzenilor scade pe măsură ce creşte gradul de ramificare în ordinea următoare: etilbenzen > cumen > *terţ*.-butilbenzen. În cazul dezalchilării cumenului şi *terţ*-butilbenzenului, ruperea catenelor laterale se face pe legăturile α- şi β-C—C. Cumenul şi *terţ*-butilbenzenul se pot dezalchila pînă la toluen în urma desfacerii, respectiv, a două şi trei grupe metilice.

Masleanskii, G. N., Rabinovici, G. L., Brisker, K. L. şi Avtonomova, N. H., Neftehimiia, **6**, nr. 4, 1966, p. 553—557j

Epoxidări cu acid peracetic. I. **Contribuţii la cunoaşterea acidului peracetic şi epoxidări comparative ale uleiului de soia.** Acidul peracetic este mult folosit ca agent de oxidare pentru combinaţii nesaturate, datorită avantajelor pe care le prezintă: preparare uşoară şi bună miscibilitate cu dizolvanţii organici şi anorganici uzuali. A fost studiată obţinerea acidului acetic atît apos (prin acţiunea apei oxigenate asupra acidului acetic) cît şi anhidru (fie din apă oxigenată şi anhidridă acetică, fie din apă oxigenată şi acid acetic, prin deshidratare azeotropă).
Pentru compararea acţiunii de oxidare a acidului peracetic preparat după diferitele procedee au fost efectuate epoxidări de ulei de soia cu: acid peracetic apos; acid peracetic anhidru în acid acetic; acid peracetic anhidru în acetat de etil; acid peracetic format in situ. Rezultalele obţinute sînt discutate.

Schiemann, G. şi Schneider, W., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **68**, nr. 8, aug. 1966, p. 603—609.

Obţinerea alcoolului diacetonic. Alcoolul diacetonic este un dizolvant excelent pentru nitro- şi acetilceluloză, utilizate la fabricarea lacurilor. Acest alcool se utilizează şi pentru obţinerea oxidului de mesitil şi pentru alte scopuri. Întrucît metodele de preparare a alcoolului diacetonic prezintă unele dezavantaje, au fost efectuate cercetări care au stabilit că un catalizator eficient în scopul menţionat este anionitul nr. 3 în forma OH (R.D.G.). Avantajul acestui catalizator faţă de oxidul de bariu utilizat pînă acum constă în viteza mare de condensare a acetonei, şi anume 8—10 ore în loc de 100—120 ore, în cazul oxidului de bariu. De asemenea, anionitul menţionat este insolubil în acetonă şi alcool diacetonic.

Noua metodă de obţinere a alcoolului diacetonic poate găsi aplicare industrială, iar alcoolul diacetonic brut poate fi utilizat cu succes pentru obţinerea oxidului de mesitil, în afară de alte aplicaţii.

Ţmur, Iu. Iu. şi Smolanka, I. V., J. Prikl. Him., 39, nr. 7, iul. 1966, p. 1 675–1 677.

Schemă tehnologică a procesului de oxosinteză cu separarea produsului şi a catalizatorului la presiune ridicată

Gankin, V. Iu., Krinkin, D.P., Rudkovskii şi Trifel, A. G., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 7, iul. 1966, p. 5–6.

Conversia catalitică a etanolului la butadienă într-un proces în două trepte în strat fluidizat

Bhattacharyya, Ş. K. şi Avashti, B. N., J. Appl. Chem., 16, nr. 8, aug. 1966, p. 239–244.

PETROCHIMIE

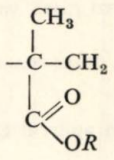
Alcooli din produse petrochimice. În ultimii ani s-a reuşit fabricarea cu randamente bune a alcoolilor alifatici inferiori şi superiori plecînd de la produse petrochimice. Sînt descrise principiile mai importante şi tehnologia diverselor etape, ca: hidratarea olefinelor, oxidarea atmosferică a parafinelor şi mai ales reacţiile de sinteză, ca hidroformilarea catalitică de tip Roelen a olefinelor cu oxid de carbon şi hidrogen, sinteza Reppe şi reacţia de creştere Ziegler cu etilenă şi trietilaluminiu.

Kropf, H., Chem. Ing. Tech., 38, nr. 8, aug. 1966, p. 837–845.

Oligomerizarea butenelor. După extracţia butadienei din fracţiunile C_4 de la cracarea termică şi catalitică, este necesară îndepărtarea izobutenei, pentru a dispune de *n*-butene pure. Acest lucru se realizează prin oligomerizarea catalitică a izobutenei la 100°C şi 15–20 at. Se obţine – pornind de la o fracţiune C_4 cu 45,4% *i*-butenă şi 43,8% *n*-butene – un produs, reprezentînd circa 117% faţă de *i*-butenă şi care constă din 36,2% diizobutenă, 21,5% codimer izobutenă-*n*-butenă, 38% triizobutenă, 3,7 % tetramer etc. Diizobutena constă din trimetilpentene, iar codimerul din trimetilpentene şi dimetilhexene. Prin varierea sistemului catalitic şi a condiţiilor de reacţie se poate modifica distribuţia de produse.

Krönig, W. şi Scharfe, G., Erdöl Kohle, 19, nr. 17, iul. 1966, p. 497–500.

Influenţa polimetacrilatului (PMA) asupra oxidării hidrocarburilor naftenoparafinice. S-a constatat că PMA are o influenţă vizibilă asupra procesului de oxidare la 140–180°C a hidrocarburilor naftenoparafinice, cum sînt fracţiunile din uleiuri de ungere. În prezenţa polimerului menţionat se produce o acumulare rapidă de peroxizi şi produse de transformare a acestora, cum sînt alcoolii, compuşii carbonilici, acizii şi esterii complecşi.
Influenţa polimerului se explică în modul următor: PMA participă în procesul de apariţie a catenelor, furnizînd o oarecare cantitate de macroradicali, cum sînt:



De asemenea, PMA întîrzie descompunerea peroxizilor. Influenţa PMA asupra procesului de oxidare este cu atît mai mare cu cît este mai mare masa moleculară a polimerului, paralel cu aceasta intensificîndu-se şi distrugerea polimerului.

Kaplan, S. Z. şi Efimova, L. F., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 7, iul. 1966, p. 43–47.

Produsele secundare la piroliza hidrocarburilor şi utilizarea lor. I. Cantitatea, compoziţia şi rafinarea gazolinei produse prin piroliză

Vajta, L. şi Siklós, P., Magy. Kém. Lapja, 21, nr. 8, aug. 1966, p. 395–404.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Proprietăţile peliculelor lichide aflate între particule disperse. S-a cercetat grosimea la care devin instabile peliculele de apă aflate între picături disperse de ulei ce se atrag între ele. Grosimea critică de rupere a peliculelor de apă depinde de valoarea forţelor de interacţiune. În cazurile cînd se suprimă interacţiunea electrostatică în soluţii cu o mare energie ionică, singurele forţe care duc la ruperea peliculelor sînt forţele van der Waals. Măsurătorile efectuate în vederea determinării vitezei de formare a peliculelor omogene negre au arătat că după ruperea peliculelor intervin forţe de respingere slabe, care sînt atribuite solvatării grupelor polare ale peliculelor de adsorbţie monomoleculare interfaciale.

Sonntag, H. şi Netzel, J., Tenside, 3, nr. 8, aug. 1966, p. 296–299.

Aril-Δ^2-pirazolinele ca agenţi optici de albire. Se descriu diversele metode de sinteză a arilpirazolinelor (reacţiile arilhidrazinelor cu cetone aromatice α, β nesaturate; reacţiile fenilsidnonelor cu stireni; reacţiile α-halogen-benzaldehidfenilhidrazonelor cu stiren; ciclizarea β-anilino-β-fenilpropiofenonoximelor). Di- şi triaril-Δ^2-pirazolinele cu cel puţin două nuclee arilice în poziţiile 1,3 prezintă o fluorescenţă puternică, ceea ce permite utilizarea lor ca agenţi optici de albire. Se folosesc substanţe substituite cu grupări sulfonice, sulfonamidice, carboxilice etc. Se propun relaţii între substituţie şi activitatea optică.

Wagner, A., Schellhammer, C. W. şi Petersen, S,. Angew. Chem., 78, nr. 16, aug. 1966, p. 769–774.

Procesele de spumare în lichide detergente

Krugliţki, N. N., Tretinik, V. I., Skalskaia, I. L. şi Radul, N. M., Ukr. Him. J., 32, nr. 7, iul. 1966, p. 770–772.

Substanţele superficial-active folosite drept reactivi de flotaţie

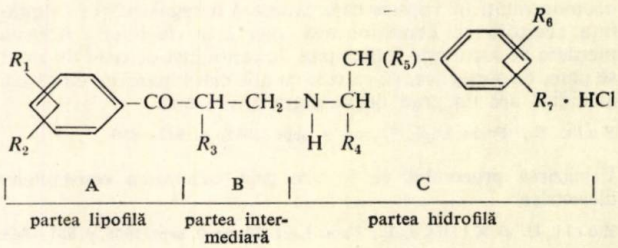
Gorlovski, S. I. şi Rîbkina, V. V., J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, 11, nr. 4, p. 422–426.

Utilizarea substanţelor superficial-active pentru ameliorarea calităţii lubrifianţilor

Fuks, G. I. şi Fuks, I. G., J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, 11, nr. 4, 1966, p. 414–421.

MEDICAMENTE

Noi β-aminocetone cu acţiune cardiacă. Sinteze şi consideraţii asupra legăturii între acţiunea farmacologică şi constituţia unor noi baze Mannich. I. Au fost sintetizaţi şi cercetaţi din punct de vedere farmacologic un număr mare de noi compuşi Mannich. Drept componentă carbonilică s-a folosit acetofenona, substituită sau nesubstituită, iar drept componentă aminică, derivaţi ai feniletilaminei.



Partea de aminoalcool (C) a moleculei nu este numai suportul pentru transportul substanţei active, ci, totodată, are influenţă puternică asupra efectului izotropic pozitiv. Partea lipofilă (A) a moleculei influenţează creşterea fluxului coronarian. Acţiunea optimă în ceea ce priveşte atît efectul izotropic cît şi creşterea fluxului coronarian se atinge atunci cînd în partea lipofilă a moleculei, restul fenil este substituit cu *m*-OH, *m*-OCH_3 sau *m*-NO_2, şi partea hidrofilă este un aminoalcool (*l* sau *d,l*-1-fenil-2-aminopropanol).
Dintre compuşii sintetizaţi, o eficacitate deosebită o prezintă clorhidratul 1-ω-(β-hidroxi-α-metilfenetilamino)-3-metoxipropiofenonei.

Thiele, K., Schimassek, U. şi von Schlichtegroll, A., Arzneimittel-Forsch., 16, nr. 8, aug. 1966, p. 1 064–1 067.

Sinteze de compuşi cu posibilă activitate antifertilizantă. I. Sinteza unor α-cinamilderivaţi ai cumaronelor. Ţinînd seamă că unii dintre derivaţii 3,4-difenilcumarinei, recent sintetizaţi, posedă activitate antifertilizantă, s-a căutat în continuare să se sintetizeze un număr de benzofurani 2,3-disubstituiţi cu radicalul cinamil. În acest scop au fost sintetizaţi 2-acetil-3-metilbenzofuran şi 2-cinamil-3-metilbenzofuran, respectiv produsele de condensare a acestor benzofurani cu diferite aldehide.
Se indică randamentele, punctele de topire şi analiza acestor derivaţi ai benzofuranilor.

Tiwari, S. S. şi Srivastava, S. C., J. Indian, Chem. Soc., 43, nr. 6, iun. 1966, p. 445–447.

Sinteza de analogi ai actinomicinei. II. Actinocil-gramicidina-S.

Manger, A. S., Wade, R., J. Chem. Soc., C, nr. 16, aug. 1966, p. 1 406–1 408.

Aspecte ale cercetării antibioticelor

Gause, G. F., Chem. Ind. (London), nr. 36, sept. 1966, p. 1 506–1 517.

LACURI ŞI VOPSELE

Progrese în industria lacurilor şi a vopselelor. Progresele realizate recent în industria lacurilor şi a vopselelor s-au axat pe ridicarea limitelor de temperatură la care aceste materiale pot fi utilizate, pe îmbunătăţirea aderenţei acestora de metale şi pe îmbunătăţirea rezistenţei la coroziune şi la agenţi atmosferici.
Se analizează noile tipuri de răşini sintetice folosite în industria lacurilor şi a vopselelor, pigmenţi organici noi cu mare putere de acoperire, lacuri pentru exterior pe bază de clorură de vinil, siliconi, polimeri fluorocarbonici, precum şi formule noi de acoperiri cu bitum, apoi progresele realizate în tehnologia dispersiei pigmenţilor, a relaţiilor dintre gradul de dispersie al acestora şi proprietăţile peliculelor rezultate.

Buttignol, V. I., Cutforth, R. E., Eskra, D. E., Frick, N. H. şi Gerhardt, H. L., Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), 58, nr. 8, aug. 1966, p. 44–56.

Formarea de granule şi pierderea luciului la vopsele de răşini aldehidice cu bioxid de titan şi alb de zinc. Au fost studiate două procese care pot apărea la vopsele de răşini alchidice pigmentate cu amestecuri de bioxid de titan şi oxid de zinc. Primul proces — formarea de granule în timpul depozitării vopselei fluide — este atribuit unei reacţii între oxidul de zinc şi acizii saturaţi din liant. Chiar o cantitate mică de oxid de zinc în vopsea este suficientă pentru favorizarea formării granulelor; de asemenea, cu cît liantul conţine mai mulţi acizi saturaţi cu atît posibilitatea formării acestor granule creşte. Al doilea proces — pierderea luciului — este atribuit unei reacţii între oxidul de zinc şi acizii care se formează la uscarea şi degradarea liantului. Prin această reacţie rezultă neomogenităţi în vopsele care cauzează neregularităţi în suprafaţa acestora şi condiţionează pierderea luciului. Această pierdere de luciu este influenţată de cantitatea de oxid de zinc; se pare, de asemenea, că ea este cu atît mai intensă cu cît răşina alchidică are un grad de nesaturare mai mic.

Bult, R., Farbe Lack, 72, nr. 9, sept. 1966, p. 842–850.

Urmărirea procesului de frecare prin măsurarea constantelor dielectrice

Zorll, U. şi Klinke, E., Farbe Lack, 72, nr. 9, sept. 1966, p. 861–865.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Influenţa unor cantităţi mici de 1,3-butadienă asupra masei moleculare a poliizobutenei. În cazul polimerizării la −43°C a fracţiunii butanbutenice cu conţinut de 0,7% butadienă s-a obţinut poliizobutenă cu masă moleculară 10 700. Prin polimerizarea aceleiaşi fracţiuni după îndepărtarea completă a butadienei, prin trecerea fracţiunii impure în stare gazoasă, cu viteză redusă, prin site moleculare, s-a obţinut poliizobutenă cu masă moleculară 18 700. Studierea procesului a arătat că prezenţa 1,3-butadienei în proporţie de 0,05 pînă la 0,7% în fracţiunea butan-butadienă duce la reducerea masei moleculare a poliizobutenei obţinute din aceasta cu 2 000 pînă la 7 000. Aceste rezultate au fost confirmate şi prin polimerizarea unui amestec artificial de i-C_4H_8 + i-C_4H_{10} cu adaosuri de 1,3-butadienă. În cadrul acestor cercetări a fost elaborată şi o metodă pentru determinarea unor cantităţi reduse de 1,3-butadienă în amestecurile de hidrocarburi C_4.

Martînova, N. V., Dinţes, A. I., Lulova, N. I., Nikonorov, E. M. şi Popova, L. A., Him. i. Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 7, iul. 1966, p. 21–23.

Polimerizarea izobutenei prin iniţiere cu cationi radicali. Izobutena poate polimeriza în prezenţa oxiclorurii de vanadiu, folosind ca iniţiatori mai activi: naftalina, antracenul, fenantrenul, fluorenul, difenilamina α, β-naftilamina, dibenztiofenul, sulfura de carbon. În cazul antracenului, la raport molar de $VOCl_3$ de 0,4, cu 5 mmoli oxiclorură, 20 ml izobutenă în 50 ml heptan sînt polimerizate la 0°C în 4 ore, cu conversie de 97,5%. Difenilamina dă conversii de 99,5% la 0°C, într-o oră, la raport molar faţă de $VOCl_3$, de 0,1, conversia scăzînd la 1,5% dacă raportul molar creşte la 1. Se propune un mecanism prin intermediul unor cationi radicali.

Yamada, N., Shimada, K. şi Hagashi, T., J. Polymer Sci. B, 4, nr. 7, iul. 1966, p. 477–480.

Polimerizarea etilenei pe $VOCl_4$-Al(i-C_4H_9)$_3$

Zavorohin, N. D., Matkovski, P. E. şi Cinkov, N. M., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 650–654.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Progrese în domeniul materialelor plastice. Se descriu progresele cele mai importante realizate atît în cercetare cît şi în aplicarea materialelor plastice sub formă de elemente de rezistenţă în construcţii, sub formă de rezervoare şi conteinere, sub formă de plăci, foi şi pelicule şi sub formă de conducte şi de plăci poroase. În continuare se analizează progresele realizate în rezistenţa materialelor plastice la acţiunea coroziunii, a diferiţilor agenţi climaterici, a temperaturilor înalte, precum şi progresele realizate în îmbunătăţirea rezistenţei materialelor plastice la flacără.

Seymour, R. B., Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), 58, nr. 8, aug. 1966, p. 61–73.

Despre prepararea şi proprietăţile unor răşini epoxidice pe bază de trisfenoli bromuraţi. Au fost preparate noi răşini epoxidice halogenate pe bază de trisfenoli bromuraţi.
Trisfenolii se obţin uşor prin condensarea acroleinei cu fenol, respectiv o-crezol, în prezenţă de catalizator acid HCl, la temperaturi de 35–45°C. Prin bromurarea directă a trisfenolilor, în acid acetic, la temperatura camerei, rezultă produse de bromurare, care, tratate apoi cu epiclorhidrină, în prezenţa unei soluţii NaOH 40% alcoolice, dau răşinile epoxidice corespunzătoare.
Aceste noi răşini epoxidice sînt stabile la temperatura camerei; peste 150°C încep să se autoîntărească. Ca agenţi de întărire se pot folosi anhidride acide şi amine aromatice. În comparaţie cu răşinile epoxidice obişnuite, noile produse după întărire au un grad de reticulare mai mare, care conferă răşinii o mai bună stabilitate termică.

Andreas, F. şi Skora, St., Plaste Kautschuk, 13, nr. 8, aug. 1966, p. 451–453.

Caracterizarea siliconilor cu ajutorul cromatografiei de pătrundere prin gel

Rodriguez, F., Kulakowski, R. A. şi Clark, O. K., Ind. Eng. Chem., Prod. Res Develop., 5, nr. 2, iun. 1966, p. 121–125.

ELASTOMERI

Polimerizare *cis* de către un sistem de trei componente conţinînd nichel (0). Complexul $Ni(PCl_3)_4$ polimerizează butadiena complet şi extrem de rapid în prezenţă de halogenuri de metale de tranziţie, în special $TiCl_4$. Izoprenul duce la polimeri insolubili. Adăugarea unei a treia componente — $AlCl_3$ sau $AlBr_3$ — face ca polimerizarea să fie controlabilă, cu formare de polimer înalt *cis*, solubil

în hidrocarburi. Astfel $Ni(PCl_3)_4$—$TiCl_4$—$ALCl_3$ în raport molar 1:2:0,25, cu 1 mol $Ni(PCl_3)_4$/l, în hexan, polimerizează 256 g/mmol la un polimer cu 95% structură 1,4-*cis*.

Jenkins, D. K., Timms, D. G. şi Duck, E. W., Polymer, 7, nr. 8, aug. 1966, p. 419–421.

Umflarea în apă a peliculelor de latex SKS-30-1. Studiul cineticii umflării în apă a peliculelor de latex SKS-30-1, obţinute prin depunere ionică, a arătat că procesul de umflare se împarte în două etape, ale căror constante de viteză diferă substanţial prin valoare şi care depind de compoziţia fixatorului. Drept fixatori s-au experimentat $CrCl_3$, $BaCl_2$, $CrCl_3$:$BaCl_2$ = 1:1. S-a stabilit că în timpul umflării are loc o redistribuire spaţială a legăturii dintre particule.

Kuzneţov, A. P., Vasenin, P. M., Pavlov, N. N. şi Arbuzov, G. A., Kolloidn. J., 28, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 530–532.

Observaţii asupra 3,4-poliizoprenului ciclizat

Golub, M. A. şi Heller, J., J. Polymer Sci, B, 4, nr. 7, iul. 1966, p. 469–476.

Starea actuală a teoriei elasticităţii cauciucului

Gee, G., Polymer, 7, nr. 8, aug. 1966, p. 373–386.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza cinetică a amestecurilor de glicoli. Urmărirea spectrofotometrică la 320 mμ a dispariţiei Pb^{IV} la reacţia glicolilor cu tetraacetatul de plumb şi determinarea vitezelor individuale de reacţie a componentelor permite măsurarea concentraţiilor respective în amestecuri binare de etandiol, 1,2-propandiol şi 2,3-butandiol. Dînd o eroare de 0,5% la raporturi de concentraţie etandiol-propandiol 10:1 şi de 11% la raporturi 1:1, metoda se aplică satisfăcător la raporturi de concentraţie 1:100–1:1000.

Benson, D. şi Fletcher, N., Talanta, 13, nr. 8, aug. 1966, p. 1 207–1 209.

Analiza cantitativă a copolimerului propenă-clorură de vinil cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu. A fost pusă la punct analiza cantitativă a copolimerului propenă-clorură de vinil cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu, la un raport al extincţiilor E (1 380)/E (1 255). Etalonarea, efectuată cu ajutorul unor amestecuri sintetice, a dat o eroare relativă medie de ±4%. Din compararea rezultatelor analizei spectrale cu cele obţinute la determinarea clorului prin metoda Schoniger, reiese o abatere relativă medie între rezultate de ±10%.

Majer, J., Chem. Prûmysl, 16 (41), nr. 7, iul. 1966, p. 428–429.

Microanaliza şi analiza urmelor prin folosirea unor hîrtii încărcate cu răşini schimbătoare de ioni şi spectrografia de raze X. Tehnica analitică care constă în folosirea unor hîrtii încărcate cu schimbători de ioni împreună spectrografia de raze X s-a dovedit deosebit de adecvată la studierea purităţii unor metale. Discurile din hîrtie cu schimbători de ioni sînt medii foarte bune pentru reţinerea, la o simplă filtrare, a microcantităţilor de cationi şi anioni din soluţiile probei; aceşti ioni sînt examinaţi apoi la un spectrograf de raze X.
Asemenea discuri din hîrtie încărcată cu răşini schimbătoare de cationi, respectiv de anioni, au fost studiate în vederea cunoaşterii unor caracteristici chimice (capacitate de schimb, influenţa *p*H-ului soluţiei, a vitezei de filtrare, a volumului de soluţie, a concentraţiei sărurilor alcaline etc.), precum şi a unor caracteristici faţă de raze X (coeficientul de transmitere a razelor X ca funcţie de lungime de undă, relaţia între intensitatea razelor X şi cantitatea, numărul atomic şi distribuţia ionilor colectaţi, reproductibilitatea măsurătorilor de intensitate şi limitele de detecţie).
Se indică unele posibilităţi de aplicare a acestei tehnici combinate de analiză.

Campbell, W. J., Spano, E. F. şi Grecen, T. E., Anal. Chem. (London), 38, nr. 8, iul. 1966, p. 987–996.

Determinarea polarografică a nitroguanidinei. Nitroguanidina se determină polarografic pe electrodul cu picătura de mercur la *p*H = 5,7. Dintre cele două etape — potenţialul de semiundă de 1,3–1,4 V şi de 1,5–1,9 V, primul potenţial de semiundă, care se datoreşte reducerii electrochimice a moleculei nitroguanidinei cu participarea a doi electroni, este utilizat în scopuri analitice. Se dau rezultatele unei serii de determinări, din care reiese aplicabilitatea metodei pentru dozarea cantitativă a nitroguanidinei.

Atkin, G. F., Kislova, Z. S. şi Aksenevikо, V. M., Zavodsk. Lab., 32, nr. 7, iul. 1966, p. 802–804.

Determinarea amperometrică a seleniului şi telurului cu dietilditiocarbamat de sodiu. Ionii tetravalenţi de seleniu şi telur se pot titra amperometric în prezenţa dietilditiocarbamatului de sodiu, cu care, în mediu acid, dau complecşi greu solubili. În soluţia de titrare se introduc ioni de plumb, cu rol de indicator, care formează cu dietilditiocarbamatul de sodiu un complex, mai puţin stabil în mediu acid decît complecşii seleniului şi telurului; el se formează în soluţie după complexarea totală a celor două metale, servind la stabilirea punctului de echivalenţă. Telurul se determină la *p*H = 4,0–6,0, iar seleniul prin diferenţă, după titrarea sumei Se + Te la *p*H $\leqslant$ 3,6. Durata analizei este de 8 min.

Usatenko, I. I., Tuluipa, F. M. şi Barkalov, V. S., Zavodsk. Lab., 32, nr. 7, 1966, p. 779–871.

Studiul interacţiunii intermoleculare aplicat la analiza unor amestecuri. Folosirea drept fază fixă a unor polimeri pe bază de piridină şi hexametilentetraamină. Pentru cerinţele cromatografiei de gaze au fost sintetizaţi o serie de compuşi noi ca poli-β-γ-piperidilena, policlorhidratul acesteia, poli-β-β′-piridilena; a fost elaborată o metodă nouă pentru sinteza poli-α-vinilpiridinei. Aceşti compuşi au o mare activitate şi selectivitate în procesul de separare a amestecurilor omologe, a izomerilor şi a tautomerilor prin cromatografia gaz-lichid.

Ceşko, F. F., Sahnenko, V. F. şi Parubova, R. A., J. Obs. Him., 36 (98), nr. 7, iul. 1966, p. 1 175–1 181.

Separarea cromatografică a alcoolilor poliatomici pe răşini tip KY-2. I. Elaborarea metodei de analiză cantitativă. Se descrie tehnica analizei cantitative a unor amestecuri de alcooli polihidroxilici prin cromatografie de schimbători de ioni KY-2. Se pot doza amestecuri de xilită-eritrită-glicerină-etilenglicol-propilenglicol, cu o precizie de 1–2% dacă probele conţin 0,3–0,8 g din fiecare component. Analiza durează 25—30 ore.

Dabagov, N. S. şi Balandin, A. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 8, aug. 1966, p. 1 308–1 315.

Separarea cromatografică a alcoolilor poliatomici pe răşini tip KY-2. II. Separarea amestecurilor xilită, glicerină şi etilenglicol pe răşini de diferite forme

Dabagov, N. S., Balandin, A. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 8, aug. 1966, p. 1 315–1 323.

Progrese în cromatografia de gaze şi spectroscopia hidrocarburilor aromatice polinucleare şi a heterociclilor

Sauerland, H. D. şi Zander, M., Erdôl Kohle, 19, nr. 7, iul. 1966, p. 502–505.

Experienţe asupra aplicării cromatografiei de gaze în controlul sintezei oxidului de etilenă

Vanco, A., Chem. Prûmysl, 16 (41), nr. 7, iul. 1966, p. 402–406.

Utilizarea unui criostat rotitor pentru studii în infraroşu

Mamantov, G., Fletcher, W. şi alţii, Rev. Sci. Instr., 37, 7, iul. 1966, p. 836–838.

Determinarea carbonului în oţel printr-un sistem dinamic bazat pe analiza în infraroşu

White, G. şi Scholes, P., Analyst, 91, nr. 1 085, aug. 1966, p. 482–489.

Analiza soluţiilor de acid peracetic

Dixion, W. L., Talanta, 13, nr. 8, aug. 1966, p. 1 199–1 201.

INFORMAŢII ECONOMICE

Pentru realizarea unei linii tehnologice de amoniac de 365 000 t/an, la Heroya în Norvegia, grupul de firme engleze ce s-au angajat să realizeze această instalaţie au comandat compresorul centrifugal la firma italiană Nuovo Pignone, care urmează să realizeze un compresor de 290 at. Din punctul de vedere al efortului de investiţie un asemenea compresor echivalează cu o staţie cu compresoare cu piston pentru o instalaţie de amoniac de 200 000 t/an. Cheltuielile de întreţinere ale unui compresor centrifugal pentru o linie de amoniac de 330 000 t/an variază între 30 şi 50% din cele ale unei staţii de compresoare cu piston, de capacitate echivalentă. Preţul de cost al amoniacului la o instalaţie de 330 000 t/an se reduce cu 10—15%.

★

În Uniunea Sovietică la Combinatul chimic de la Sumgait a fost pusă recent în funcţiune una din cele patru instalaţii pentru fabricarea polietilenei livrate de un grup de firme engleze.

★

În R. P. Polonă se va construi o instalaţie pentru fabricarea fibrelor poliamidice de tipul nylon-6, cu o capacitate de 20 000 t/an, cu concursul unei firme italiene. Valoarea furniturii este estimată la 12 mil. dolari.

★

În India s-a contractat achiziţionarea unei instalaţii de amoniac şi a unei instalaţii de uree, avînd fiecare o capacitate de producţie de 330 000 t/an. Aceste instalaţii vor fi livrate de grupul italian Montecatini—Edison.

★

La mijlocul anului viitor va fi pusă în funcţiune în R. S. F. Iugoslavia o a doua instalaţie pentru fabricarea fibrelor poliamidice cu o capacitate de producţie de 1 800 t/an. Această instalaţie este livrată de grupul Vickers—Zimmer.

★

În S.U.A., se prevede construirea unei noi instalaţii de fabricare a fenolului prin procedeul cumen, cu o capacitate de producţie de 135 000 t/an. Se apreciază că această instalaţie care va fi pusă în funcţiune în anul 1969 va fi una din cele mai mari instalaţii din lume.

★

Patru coloane pentru sinteza amoniacului fabricate de o firmă engleză vor fi livrate, una în R. P. Ungară şi alte trei în R. P. Polonă. Fiecare coloană, avînd o lungime de 22 m, un diametru de 155 cm şi o greutate de 91 t, este forjată.

★

Forajele recente efectuate în Marea Nordului în apropierea coastei engleze au dus la descoperirea unor zăcăminte de gaze naturale atît de mari încît se apreciază că în scurt timp acestea nu numai că vor acoperi necesarul total de gaze al Angliei, dar se va crea şi un disponibil de export pentru Franţa. Ca urmare a descoperirii acestor zăcăminte, se studiază posibilitatea trecerii industriei de amoniac de la produse petroliere la gaz metan, estimîndu-se că în scurt timp, în Anglia se vor putea produce 1,5 mil. t amoniac anual pe bază de gaz metan, care, cu toate dificultăţile de obţinere, este totuşi mai avantajos în comparaţie cu petrolul ce se importă.

★

În Brazilia se construieşte un complex petrochimic care cuprinde o instalaţie de amoniac, o instalaţie de acid azotic şi o instalaţie de azotat de amoniu, aceasta din urmă avînd o capacitate de producţie de 180 000 t/an. De asemenea, pe aceeaşi platformă se prevede construirea unei instalaţii pentru fabricarea de îngrăşăminte complexe cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an.

★

În Alaska se vor construi o instalaţie pentru fabricarea amoniacului cu o capacitate de producţie de 1 550 t/zi şi o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi folosind ca materie primă gazele naturale existente în regiune.

★

În R. D. Germană la Berlin a fost pusă în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea fericianurii de potasiu, al cărei principal consumator intern îl constituie industria filmelor în culori. Noua instalaţie dispune de un excedent de capacitate care va acoperi cererile de export.

★

În R. P. Ungară se dezvoltă producţia de alumină. Astfel, la uzina de alumină de la Ajka capacitatea de producţie creşte de la 80 000 t în anul 1964 la 130 000 t în anul 1968, iar la uzina de alumină de la Almasfüzitö capacitatea de producţie va spori de la 155 000 t în anul 1965 la 280 000 t în anul 1969.

★

Industria chimică poloneză dispune de 14 institute de cercetări şi de 107 laboratoare cuprinzînd circa 6 000 de salariaţi.

★

În sud-estul Turciei s-a descoperit recent un important zăcămînt de fosfaţi ale cărui rezerve sînt estimate la 200 mil. t.

★

În ultimii 20 de ani indicele mediu anual de creştere al producţiei şi consumului de materiale plastice pe plan mondial s-a menţinut constant la aproximativ 14%, fapt ce determină pe unii experţi să considere că în următorii 20 de ani acest indice de creştere se va menţine de asemenea constant şi anume la acelaşi nivel. Această situaţie care duce practic la o dublare a producţiei la fiecare cinci ani, permite ca prin extrapolare să se estimeze că pe plan mondial în anul 2000 producţia de materiale plastice va atinge aproximativ 200 mil. t faţă de 450 mil. t oţel, 7 mil. t cupru, 16 mil. t aluminiu şi sub 3 mil. t zinc. În ceea ce priveşte cauciucul sintetic al cărui indice de producţie mediu anual în ultimul deceniu, pe plan mondial, a fost de 13,4%, faţă de 0,6% al cauciucului natural în aceeaşi perioadă, el a reprezentat în 1965 pe plan mondial 59% din consumul total de cauciuc, faţă de 41% cauciuc natural. Consumul mondial de materiale plastice şi cauciuc sintetic şi natural a cunoscut în ultimii 25 de ani următoarea dinamică:

Anul	Materiale plastice	Cauciuc sintetic	Cauciuc natural
	t	t	t
1940	320 000	42 000	1 110 000
1945	650 000	865 000	262 000
1950	1 500 000	5 80 000	1 722 000
1955	3 100 000	1 062 000	1 890 000
1960	6 900 000	1 797 000	2 065 000
1965	12 800 000	3 780 000	2 535 000

Consumul aparent de materiale plastice pe cap de locuitor a fost în anul 1965 de 28 kg în R. F. Germană, 17,2 kg în Belgia şi Luxemburg, 23,5 kg în S.U.A., 14,6 kg în Franţa, 11,3 kg în Italia, 18,2 kg în Olanda, 14,9 kg în Anglia, 15,8 kg în Suedia, 8,6 kg în R. S. Cehoslovacă, 14,6 kg în Japonia, 11,6 kg în Canada, 7,3 kg în Australia şi 3,5 kg medie mondială. După unele estimări recente, la nivelul anului 1965 producţia de materiale plastice în principalele ţări producătoare a fost următoarea, în mii t:

S.U.A.	5 225
R. F. Germană	1 875
Japonia	1 614
Anglia	958
U.R.S.S.	950
Italia	843
Franţa	677

După aceleaşi surse, producţia de cauciuc sintetic la nivelul anului 1965 în principalele ţări producătoare a fost următoarea, în mii t:

S.U.A.	1 795
U.R.S.S.	630
Canada	205
R. F. Germană	158
Japonia	156
Anglia	165
Franţa	144
Italia	116

★

Producţia mondială de fibre sintetice a cunoscut în perioada 1960—1965 următoarea dinamică, în mii t:

	1960	1965
poliamide	406	1 005
poliesteri	123	455
diverse	64	170

Consumul de fibre şi fire sintetice, artificiale şi naturale pe cap de locuitor a atins în anul 1964 pe plan mondial, precum şi în cîteva ţări industrializate, următoarele cifre, în kg:

	Lînă	Bumbac	Celulozice	Sintetice	Total
Pe plan mondial	0,5	3,2	1,0	0,4	5,1
S.U.A.	1,2	9,8	3,0	2,4	16,4
R. F. Germană	2,3	5,5	3,5	1,9	13,2
Franţa	1,6	5,0	2,0	1,5	10,1
Italia	0,8	4,3	2,4	0,9	6,4

Pentru anul 1970 producţia mondială de fibre chimice este estimată la 8 mil. t, din care 4 mil. t vor fi acoperite de fibrele celulozice, iar celelalte 4 mil. t se apreciază că vor fi acoperite de fibrele sintetice.

★

Pentru anul 1970 se prevede ca producţia de materiale plastice să crească în Franţa de la 677 000 t în 1965 la 1 470 000 t. În ceea ce priveşte structura acestui volum de producţie în cursul actualei perioade de 5 ani sînt de remarcat următoarele:

— În timp ce în anul 1965 policlorura de vinil reprezenta 31,8% din întreaga producţie de materiale plastice, în anul 1970 se estimează că acest produs va reprezenta numai 28,6% din întreaga producţie de materiale plastice.

— La poliolefine, ponderea se modifică în sens invers, de la 19,2% în 1965 la 27,6% în anul 1970.

— Polistirenul şi poliesterii îşi menţin practic aceeaşi pondere (12 şi respectiv 3,7%), marcînd un indice de creştere al producţiei practic identic cu cel mediu al întregii producţii de materiale plastice. Într-o situaţie similară se află poliuretanii (2,6%) şi polimetacrilaţii (0,6%). Ponderi din ce în ce mai mici în producţia de materiale plastice a anului 1970 le vor avea fenoplastele, aminoplastele şi răşinile celulozice.

★

Producţia mondială de fibre acrilice care a atins 400 000 t în anul 1965 se estimează că va depăşi 700 000 t în anul 1970. În acest an se apreciază că producţia mondială de fibre acrilice va atinge 600 000 t. Indicele mediu anual de creştere al producţiei acestor fibre în ţările din vestul Europei în ultimii 6 ani a fost de 40%. Pentru anul 1970 nivelul producţiei de fibre acrilice în aceste ţări este estimat la 250 000 t faţă de 115 000 t în anul 1965.

★

În vederea realizării de îngrăşăminte lichide cu un conţinut cît mai mare de elemente nutritive, care să ducă la reducerea cheltuielilor de depozitare şi transport pe unitatea de element nutritiv, o serie de cercetări s-au axat pe înlocuirea apei folosite ca dizolvant cu formamida care are un conţinut de azot de 31%. Soluţiile de uree şi de azotat de amoniu în formamidă, avînd un conţinut de azot de 35%, nu au o tensiune de vapori mare la temperatura obişnuită şi se solidifică la temperaturi de sub 0°C. Singura cauză care împiedică deocamdată extinderea formamidei ca îngrăşămînt este preţul ei relativ ridicat, dar se speră că se va reuşi să se pună la punct un procedeu de sinteză care va permite obţinerea ei în condiţii avantajoase.

★

Producţia mondială de îngrăşăminte azotoase în anul 1965/1966 a atins 19,6 mil. t N, ceea ce reprezintă o creştere de 13,2% în comparaţie cu anul anterior. Este de subliniat că sporul de producţie cel mai ridicat a fost realizat în ţările socialiste a căror producţie a atins aproximativ 4,5 mil. t N, marcînd un spor efectiv de 900 000 t N faţă de numai 450 000 t N, cît a reprezentat sporul de producţie al Americii de Nord şi al ţărilor din vestul Europei. În ţările socialiste capacităţile noi de producţie s-au axat în principal pe uree, soluţii amoniacale şi azotat de calciu şi amoniu. În ţările din vestul Europei sporul de capacitate s-a realizat sub formă de uree, azotat de amoniu şi îngrăşăminte complexe, iar în America de Nord, în principal, pe amoniac anhidru şi pe fosfaţi de amoniu. În Asia, unde sporul de producţie a reprezentat circa 400 000 t N, acesta s-a realizat în principal prin uree în Japonia şi prin azotat de amoniu şi uree în R. P. Chineză.

Consumul mondial de îngrăşăminte azotoase în anul 1965/1966 a crescut ceva mai lent decît producţia, şi anume cu 12,6%, fiind estimat la 19,3 mil. t N. Creşterea cea mai mare a consumului s-a realizat în ţările socialiste. În ţările din vestul Europei creşterile de consum sînt diferite de la o ţară la alta, după cum urmează: Franţa 2—3%, R. F. Germană 9%, Anglia 11,2%. În India consumul de îngrăşăminte azotoase a crescut cu 7%, în Japonia cu circa 4%, iar în Indonezia a rămas staţionar.

Capacitatea mondială de producţie de amoniac, care la 1 iulie 1965 a fost de 24,68 mil. t N a crescut într-un an, respectiv pînă la 1 iulie 1966, la 29,7 mil. t N. Repartizată pe continente, la mijocul acestui an, America de Nord dispunea de o capacitate de producţie de 9,06 mil. t N, Europa de 15 mil. t N, America de Sud de 0,8 mil. t N, Africa de 0,33 mil. t N şi Asia împreună cu Australia de 4,6 mil. t N.

★

În R. S. Cehoslovacă la Zaluzi se va construi cu ajutorul unui grup de firme olandeze un mare complex petrochimic ce va cuprinde următoarele instalaţii: o instalaţie pentru producerea gazului de sinteză cu o capacitate de producţie anuală de 1 000 mil. Nm^3, din care 750 mil. Nm^3 vor fi utilizate pentru sinteza amoniacului şi 250 mil. Nm^3 pentru sinteza metanolului. Ca materii prime se vor folosi fracţiuni petroliere. Tehnologia de obţinere a gazului de sinteză constă din oxidarea parţială a hidrocarburilor cu oxigen la presiunea de 30 at, folosind procedeul Shell. Reactoarele vor dispune fiecare de o capacitate de 500 000 Nm^3 zilnic. Eliminarea hidrogenului sulfurat se va face prin procedeul BASF, cu recuperarea sulfului cu ajutorul unei instalaţii Claus. Se prevede ca instalaţia să intre în funcţiune în anul 1970. Efortul de investiţii pentru partea de furnitură străină este estimată la circa 15 mil. dolari.

★

La mijlocul acestui an a fost pusă în funcţiune la Pulawy în R. P. Polonă prima parte a complexului de îngrăşăminte azotoase care cuprinde o secţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 900 t/zi alcătuită din trei linii tehnologice a cîte 300 t/zi fiecare şi o secţie de uree cu o capacitate de producţie de 1 500 t/zi care utilizează procedeul Toyo. Ca bază de materii prime se folosesc gazele naturale din Ucraina.

În curs de construcţie se află o a doua etapă a acestui complex care cuprinde trei instalaţii de amoniac, fiecare a 500 t/zi folosind procedeul Topsoe, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 2 700 t/zi folosind procedeul Stamicarbon şi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 3 400 t/zi folosind procedeul Kaltenbach. Toate aceste instalaţii urmează a fi puse în funcţiune în anul 1968. În anul 1969 urmează a fi puse în funcţiune două instalaţii de amoniac, avînd fiecare o capacitate de producţie de 300 t/zi şi două instalaţii de uree avînd fiecare o capacitate de producţie de 500 t/zi. La sfîrşitul anului 1969 complexul de îngrăşăminte azotoase de la Pulawy va dispune de următoarele capacităţi de producţie zilnice: 3 000 t amoniac, 2 700 t acid azotic, 2 500 t uree şi 3 400 t azotat de amoniu, ceea ce se consideră că va fi cel mai mare complex de îngrăşăminte azotoase din lume. În continuare se prevede construirea pe această platformă a unei instalaţii pentru obţinerea acetilenei din gaze naturale şi de prelucrare a ei la derivaţi vinilici.

La sfîrşitul actualului plan cincinal, combinatul din Pulawy va asigura 55% din producţia de îngrăşăminte azotoase a R. P. Polone, restul de 45% urmînd a fi asigurat de combinatele existente de la Kedzierzyn, Tarnow şi Chorzow. Combinatul de îngrăşăminte azotoase de la Kedzierzyn care dispune de o capacitate de producţie de 330 000 t/an N foloseşte ca materie primă pentru sinteza amoniacului gaze de cocserie. Amoniacul este utilizat la fabricarea acidului azotic, a azotatului de amoniu şi a ureei, aceasta din urmă fabricîndu-se într-o instalaţie de 500 t/zi prin procedeul Toyo. La combinatul de la Tarnow se prevede în cursul actualului cincinal extinderea capacităţilor de producţie existente cu o instalaţie de amoniac de 380 t/zi, o instalaţie de acid azotic de 600 t/zi şi o instalaţie de azotat de amoniu de 300 t/zi.

Cărți noi

CURIEVICI, I.

Automatizări în industria chimică

Editura didactică și pedagogică, București, 1966, 392 p., 392 fig., format 240 × 170mm

Bazată pe un curs universitar, această lucrare servește drept o introducere în domeniul automatizării, cuprinzînd toate elementele esențiale necesare. Desigur, cartea este adresată celor cu pregătire superioară în domeniul matematicii și tehnologiei chimice, cărora urmărește să le completeze cunoștințele în această direcție, fără a avea pretenția de a epuiza tot materialul privitor la automatizarea industriei chimice. În condițiile dezvoltării rapide a automatizării în industria noastră chimică și în industrii înrudite, au apărut într-un interval scurt, în literatura noastră tehnică, mai multe titluri consacrate acestor probleme. Scopul acestor publicații a fost de a iniția și pregăti la diverse niveluri cadrele tehnice necesare. Lucrarea prof. I. Curievici se situează printre cărțile bune scrise sau traduse la noi cu privire la automatizare, dar este întrecută de alte publicații identice, de dată foarte recentă, în ceea ce privește aprofundarea materialului teoretic cît și aspectele aplicative. În acest sens poate fi citată lucrarea «Automatizări industriale», elaborată de un numeros colectiv. Apariția unei lucrări mai vaste nu scade valoarea unei alte cărți similare, dar de dimensiuni mai restrînse, fiecare dintre acestea servind pentru o documentare corespunzătoare. După ce, inițial, sînt precizate noțiunile necesare cunoașterii sistemelor automate și principalele caracteristici care definesc calitatea procesului de reglare, cartea cuprinde o «Introducere în teoria sistemelor automate liniare». Autorul se ocupă mai ales de «analiza» sistemelor automate, scoțînd în evidență metodele prin care se pot stabili relațiile existente între performanțele unui sistem și structura și parametrii elementelor constituente ale acestuia. Materialul cuprinde unele date utile pentru proiectarea obiectului reglat și a sistemului în general.

Regulatoarelor automate le este consacrată o mare parte din carte. Pentru fiecare tip de regulator cu acțiune continuă se dau ecuația și proprietățile sale, precum și exemple de realizare, făcîndu-se analiza lor. În legătură cu elementele constructive ale regulatoarelor (traductoare, elemente de comparație și de comandă, amplificatoare, convertoare și elemente de execuție) sînt expuse aspectele esențiale legate de principiul și modul de funcționare. Detalii constructive, ca și în cazul organelor de execuție, sînt sumare sau absente, deși pentru acestea din urmă se dau unele elemente de calcul. Este bine că regulatoarelor pneumatice li s-a acordat o atenție mai mare, prezentîndu-se numeroase scheme a diferitelor tipuri din această clasă, printre care trebuie remarcate cele universale, cele unificate sau sistemul AUS. După prezentarea celorlalte categorii de regulatoare automate cu acțiune indirectă, se arată modul de alegere a regulatorului celui mai indicat.

Desigur, reglărilor automate ale diverselor utilaje și instalații din industria chimică li se consacră un capitol amplu, în care se dau elementele esențiale ale reglării unor procese. Autorul a urmărit să prezinte și aspectele generale ale reglării operațiilor larg răspîndite în industria chimică, urmînd ca pentru aplicare cei interesați să-și completeze documentarea necesară referitoare la problemele constructive, legate de specificul utilajelor. Se arată astfel reglarea automată a unor parametri: presiune, temperatură, debit, nivel, *p*H, sau a unor procese unitare: filtrarea, distilarea, schimbul de căldură etc. Pentru a arăta modul în care se pot automatiza instalațiile industriale se dau ca exemplu unele secții din fabricarea acidului sulfuric.

SIMIONESCU, CR. și ROZMARIN, GH.

Chimia stufului

Editura tehnică, București, 1966, 303p., 151 fig., 71 tabele, format 205 × 145 mm

Monografia «Chimia stufului» este o lucrare oarecum unică în literatura mondială de specialitate.

După o amplă introducere în care sînt dezvoltate aspectele economice și perspectivele utilizării stufului, se studiază morfologia și structura anatomică a stufului. Legătura strînsă între procesele biochimice care au loc în plantă și produsele rezultate din aceste procese — produse ce urmează a constitui materii prime pentru industrii — justifică pe deplin atenția acordată acestora în monografie.

Compoziția chimică a stufului este prezentată pe larg discutîndu-se rezultatele obținute de diferiți cercetători pentru stabilirea componentelor chimice în diverse tipuri de stuf, din regiuni variate și în diferite elemente morfologice ale plantei. După un studiu dezvoltat al compoziției chimice a diferiților biotopi ai stufului, se descrie modificarea compoziției chimice a stufului prehidrolizat. Din studiile citate rezultă date deosebit de importante pentru valorificarea stufului atît în industria de celuloză, cît și în alte industrii chimice.

Pentru celuloza din stuf, s-a consacrat aproape o treime din lucrare. Înainte de a aborda studiul acestei celuloze, se expun amplu datele privind structura celulozei în lumina celor mai noi cunoștințe în acest domeniu. Pornind de la acest material se studiază masa moleculară, polidispersia etc. a celulozei din stuf. În funcție de diverse soluții tehnologice adoptate, se prezintă compoziția chimică a diverselor celuloze rezultate. Studiul obținerii xantogenaților cît și al altor derivați din celuloza din stuf pentru realizarea fibrelor artificiale și a unor produse prețioase în tehnică a stabilit posibilitățile de folosire a acestei celuloze în scopurile arătate. Pentru cunoașterea comportării particulare a celulozei din stuf în procesul de fabricare a hîrtiei se dau datele din literatură privitoare la studiul însușirilor fizice ale acestei celuloze.

Lignina din stuf este studiată în mod similar. După un bogat material documentar privitor la compoziția, la reacțiile și la structura ligninei, se arată cercetările făcute asupra ligninei din stuf. Sînt studiați de asemenea hidrații de carbon hemicelulozici — hidrolizabili în acizi. Se arată monozele obținute în diferite condiții de hidroliză și folosind diverse elemente morfologice din stuf.

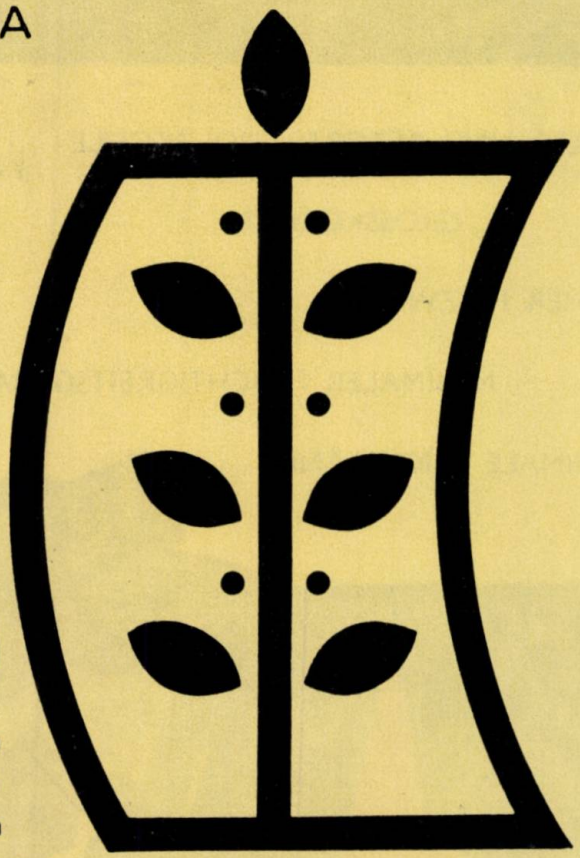
În cadrul unei valorificări integrale a stufului intră și obținerea unor produse chimice de primă importanță: alcoolul etilic și acidul acetic, glicolul etc. Ar fi fost poate interesant ca monografia să consacre capitole speciale acestor aspecte. După o analiză a procedeelor de dezincrustare a celulozei din stuf, scoțînd în evidență rezultatele obținute în acest caz cu diverși agenți hidrotropi, se fac considerații asupra valorii papetare a celulozei din stuf. Rezultatele cercetărilor făcute concretizate prin realizările industriei noastre arată progresele deosebite obținute la noi în acest domeniu.

Lucrarea «Chimia stufului» are merite recunoscute, constituind un material interesant și util pentru chimiști și biologi, analiști și tehnologi preocupați de aceste probleme. Faptul că în carte se întîlnesc numeroase citate din literatură ale cercetătorilor din țară scoate în evidență contribuția acestora pe plan mondial la cunoașterea chimiei stufului.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Telex 243—Cendocchim. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

VEB Carl Zeiss JENA



120 JAHRE PRÄZISION AUS JENA

CARL ZEISS JENA

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

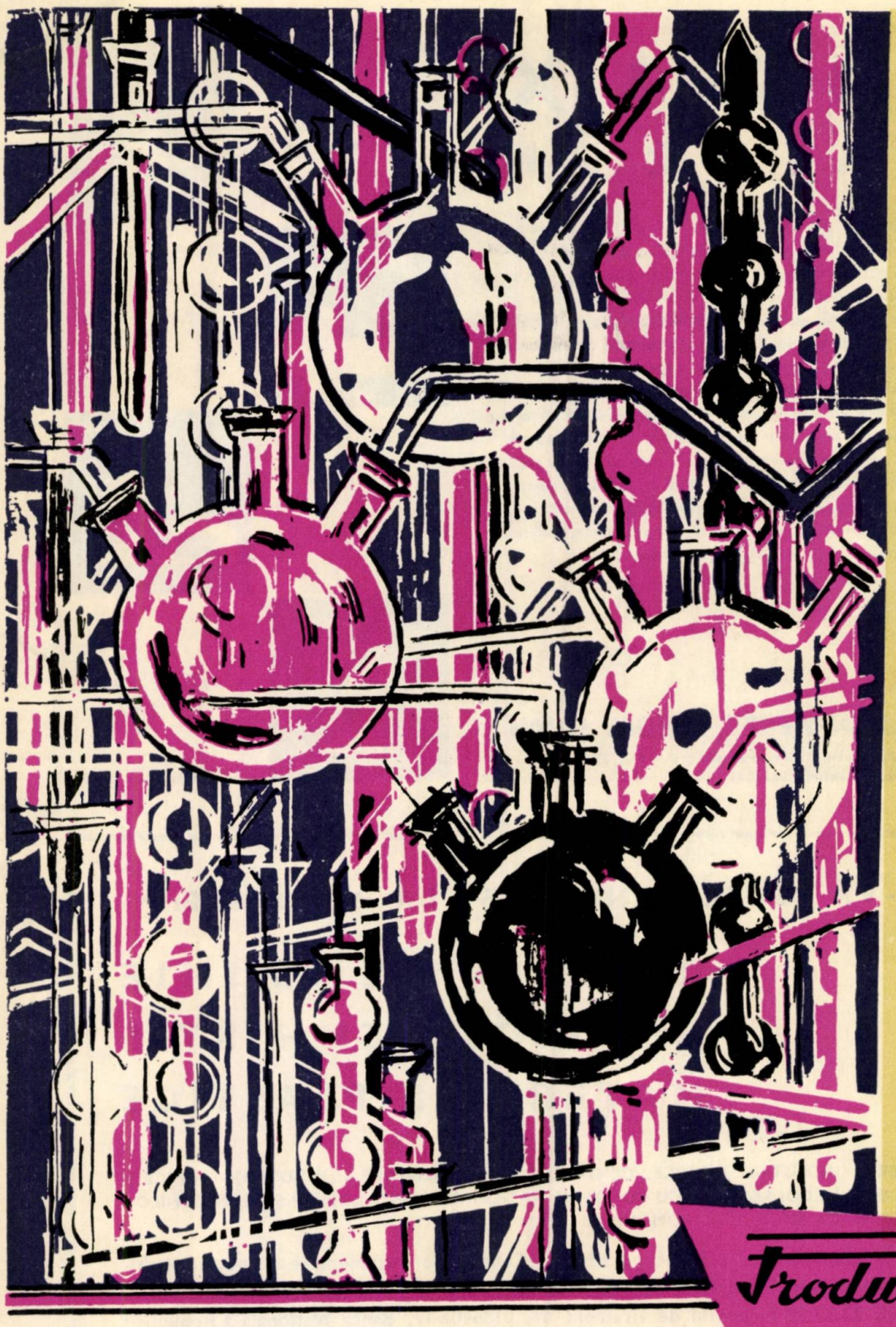
MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST, 4, Piaţa Rosetti; Postfach 802
Telex: 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtaschrift: EXPORTLEMN — Bukarest



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

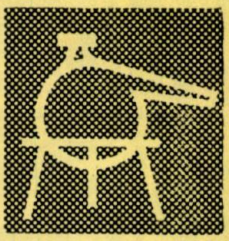
Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

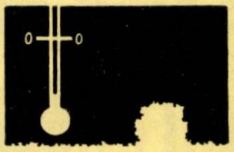
Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Bioxid de siliciu coloidal
Concentrat de seleniu
Utilaj chimic

PHÖNIX
ARMATUREN

PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ



Noi livrăm armături speciale cu dimensiuni după ASA și DIN, precum și după prescripțiile de livrare internaționale și germane, din fontă cenușie specială, oțel de îmbunătățire, respectiv oțel turnat, oțel rezistent la temperatură, respectiv oțel turnat termostabil, materiale rezistente la temperaturi scăzute și foarte scăzute, oțeluri antiacide crom-nichel, forjate și turnate, ca, de exemplu: robinete de închidere, robinete de reglare, robinete de reglare fină, robinete cu mai multe căi, supape, armături telecomandate (acționate prin servomotoare rotative sau cu piston), robinete cu burduf ondulat cu cutie de etanșare de siguranță la care partea de acționare poate fi schimbată în exploatare, sub presiune. Armături pentru conducte de măsură, ca, de exemplu, robinete pentru diafragme, robinete bloc, recipiente de compensare, robinete de toate tipurile pentru instalații frigorifere, precum și pentru lichefierea și separarea gazelor și pentru rafinării, indicatoare pentru niveluri de lichide prin reflexie și transparente, indicatoare magnetice, indicatoare de interfețe, robinete miniaturale.



A FRIGULUI

A ȚIȚEIULUI

ȘI A GAZELOR NATURALE

PHÖNIX ARMATUREN-WERKE BREGEL GMBH

6 Frankfurt am Main-Rödelheim · Kirschbaumweg 6 · Tel. 78 00 41
Fernschreiber 041 1013

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1967 LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE CELULOZĂ ȘI HÎRTIE MATERIALE PLASTICE

Editate de:

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20 în contul de virament nr. 0136402-17, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala 30 Decembrie.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)

Doctorii şi pacienţii ştiu că medicamentele din Republica Democrată Germană care poartă această marcă satisfac cele mai exigente cerinţe de calitate, pentru că ele sînt realizate după cele mai noi metode ştiinţifice.

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.

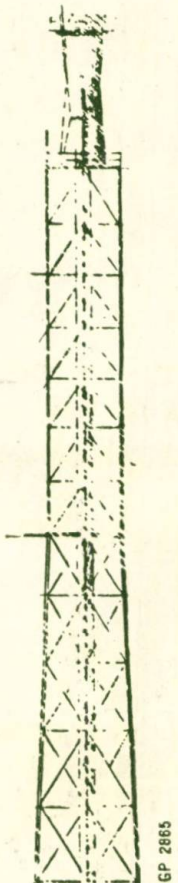
Republica Democrată Germană

CEA MAI MARE UNITATE DE ACID NITRIC DIN LUME

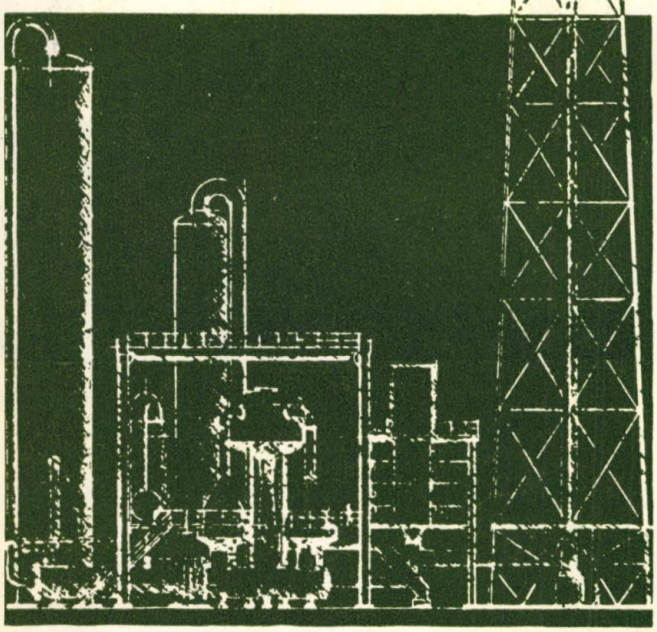
cu o capacitate de 925 tone metrice pe zi de HN03 100% este in curs de construcţie de către Republica Democrată Germană

conform procedeului GRANDE PAROISSE

procedee pentru
PREPARAREA DE GAZ DE SINTEZĂ
SINTEZA AMONIACULUI
FABRICAREA DE ACID NITRIC



GP 2865



SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY. PARIS (FRANCE) TEL. 468.44.30

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

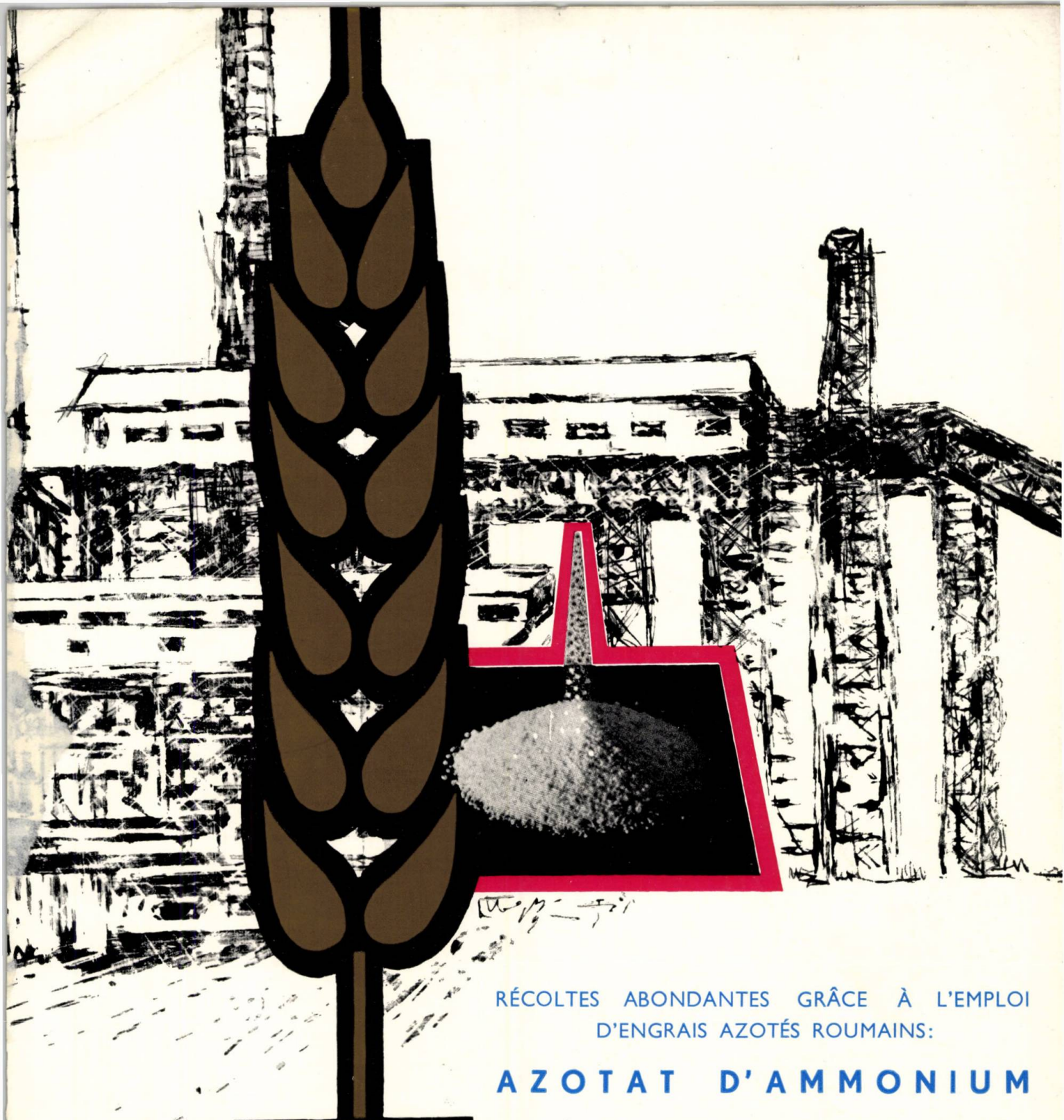
REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135



RÉCOLTES ABONDANTES GRÂCE À L'EMPLOI D'ENGRAIS AZOTÉS ROUMAINS:

AZOTAT D'AMMONIUM

granules avec une teneur de min. 34,50% d'azote total (par rapport à la substance sèche)

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE ✦ 10, Bd. Republicii B.P. 525

Télex: 184 et 185 ✦ Téléphone 16.06.36 ✦ Télégrammes: Chimimport—Bucarest

COLOROM

CODLEA

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL